РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С. КУРНАКОВА
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. В.И. ВЕРНАДСКОГО
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. М.В. ЛОМОНОСОВА

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«АНАЛИТИКА РОССИИ»

Посвящается 100-летию со дня рождения
академика И.П. Алимарина

27 сентября – 1 октября 2004 г.

Москва

Организационный комитет

Золотов Ю.А. (Президиум РАН) - председатель
Филиппов М.Н. (ИОНХ РАН) - зам. председателя
Проскурнин М.А. (МГУ) - зам. председателя
Киселева И.Н. (ИОНХ РАН) - ученый секретарь

Большов М.А. (ИСАН),
Грибов Л.А. (ГЕОХИ РАН),
Дворкин В.И. (ИНХС РАН),
Дегтерев Е.В. (ЦХЛС ВНИХФИ),
Дедов А.Г. (РГУНГ им. И.М. Губкина),
Карпов Ю.А. (ГИРЕДМЕТ),
Колотов В.П. (ГЕОХИ РАН),
Кубракова И.В. (ГЕОХИ РАН),
Москвин Л.Н. (СПбГУ),
Мясоедов Б.Ф. (Президиум РАН),
Остроумов Г.В. (ВИМС),
Спиваков Б.Я. (ГЕОХИ РАН),
Шеховцова Т.Н. (МГУ),
Шпигун Л.К. (ИОНХ РАН),
Шпигун О.А. (МГУ)

Рабочая группа
Киселева И.Н. (ИОНХ РАН),
Грачева Н.В. (ИОНХ РАН),
Колотов В.П. (ГЕОХИ РАН),
Ланская С.Ю. (МГУ),
Проскурнин М.А. (МГУ),
Торопченова Е.С. (ИОНХ РАН),
Шеховцова Т.Н. (МГУ),
Широкова В.И. (ГЕОХИ РАН),
Шпигун О.А. (МГУ)

Конференция проводится при финансовой поддержке
ОХНМ РАН,
РФФИ (грант № 04-03-42040),
ФЦП "Интеграция" (грант ТО 176/764),
фирм "ШИМАДЗУ"; НПФ "ЛЮМЭКС"; ЗАО "АКВИЛОН", ЗАО "БИОХИММАК СТ", "ИНТЕРЛАБ", "НПО "СПЕКТРОН", "ИНТЕРТЕК КОРПОРЭЙШН", ООО "КОРТЭК".

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ **7**

ЗАСЕДАНИЕ, ПОСВЯЩЕННОЕ 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ АКАДЕМИКА И.П. АЛИМАРИНА **13**

СЕКЦИЯ 1. ИСТОРИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ **17**

Устные доклады 19

Стендовые сообщения 22

СЕКЦИЯ 2. МЕТРОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. МАТЕМАТИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА **23**

Устные доклады 25

Стендовые сообщения 29

СЕКЦИЯ 3. ПРОБООТБОР И ПРОБОПОДГОТОВКА **43**

Устные доклады 45

Заседание 1. Пробоотбор и пробоподготовка при анализе экологических объектов *45*

Заседание 2. Микроволновая подготовка, сорбенты, мицеллярные среды *48*

Стендовые сообщения 52

СЕКЦИЯ 4. ВЕЩЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ **69**

Устные доклады 71

Стендовые сообщения 76

СЕКЦИЯ 5. АНАЛИЗ В ПОТОКЕ **81**

Устные доклады 83

Стендовые сообщения 86

СЕКЦИЯ 6. МИНИАТЮРИЗАЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ. ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ **95**

Устные доклады 97

Стендовые доклады 100

СЕКЦИЯ 7. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА **113**

Устные доклады 115

Заседание 1 ..... *115*

Заседание 2 ..... *118*

Заседание 3 ..... *121*

Стендовые сообщения 125

СЕКЦИЯ 8. РАДИОАНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ **149**

Устные доклады 151

Стендовые сообщения 155

СЕКЦИЯ 9. АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ **159**

Устные доклады 161

Стендовые сообщения 162

СЕКЦИЯ 10. АНАЛИЗ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ **169**

Устные доклады 171

Стендовые сообщения 173

СЕКЦИЯ 11. АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ **187**

Устные доклады 189

Стендовые сообщения 192

СЕКЦИЯ 12. АНАЛИЗ В МЕДИЦИНЕ И БИОЛОГИИ **217**

Устные доклады ... 2219
Стендовые сообщения ... 223
СЕКЦИЯ 13. ПРЕПОДАВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ... 235
Устные доклады ... 237
Заседание 1 ... 237
Заседание 2 ... 239
Стендовые сообщения ... 242
СЕКЦИЯ 14. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ... 252
Устные доклады ... 253
Стендовые сообщения ... 255
СЕКЦИЯ 15. РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ... 271
Устные доклады ... 273
Стендовые сообщения ... 276
СЕКЦИЯ 16. ХРОМАТОГРАФИЯ И КАПИЛЛЯРНЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ ... 287
Стендовые сообщения ... 289
СЕКЦИЯ 17. ТЕСТ-СРЕДСТВА ... 305
Устные доклады ... 307
Стендовые сообщения ... 308
СЕКЦИЯ 18. АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ ... 315
Устные доклады ... 317
Стендовые сообщения ... 319
СЕКЦИЯ 19. РАЗДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ... 329
Стендовые сообщения ... 331
СЕКЦИЯ 20. АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ... 343
Устные доклады ... 345
Стендовые сообщения ... 345
СЕКЦИЯ 21. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ ... 351
Стендовые сообщения ... 353
СЕКЦИЯ 22. ДРУГИЕ АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ... 361
Устные доклады ... 363
Стендовые сообщения ... 368
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ... 395
РЕКЛАМА ... 409

Пленарные доклады

П1

БИОАНАЛИТИКА: ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Г.А. Евтюгин

Казанский государственный университет, Казань, 420008 Кремлевская, 18

Современный этап развития науки характеризуется мощными интегративными тенденциями, взаимным проникновением и обогащением различных направлений, в том числе развивавшихся длительное время изолированно. Наряду с узкоспециализированными исследованиями постоянно растет число новых гибридных направлений, впитывающих достижения и идеи традиционных отраслей знания. К числу таких междисциплинарных направлений относится и биоаналитика, объектом рассмотрения которой является использование в анализе биохимических (биологических) реакций, а также определение соединений биологического значения, играющих важную роль для функционирования живых организмов.

В докладе рассматриваются основные тенденции развития биоаналитической химии за рубежом и в России с основным упором на идеи и разработки, имеющие практическое значение или являющиеся перспективным объектом последующей коммерциализации.

1. Развитие традиционных методов ферментативного и иммуноанализа: от лабораторных разработок к практическому использованию. Повышение чувствительности определения специфических субстратов и эффекторов. Решение проблемы стабилизации биохимических компонентов и их включения в состав измерительных устройств. Перспективные разработки в области биохимических тест-методов анализа, ферментных и иммуносенсоров. Интеграция средств биохимической диагностики в существующие системы аналитического контроля.

2. ДНК-сенсоры. Нуклеиновые кислоты как объекты биохимического распознавания. Регистрация сигнала и автоматизация сопутствующих стадий биохимического анализа. Применение ДНК-сенсоров в медицине и эколого-аналитическом контроле. ДНК-чипы и батареи сенсоров. Характеристика генотоксических свойств химических веществ и обобщенная оценка загрязнения окружающей среды.

3. Новые биохимические элементы распознавания. Использование рекомбинантных материалов и продуктов генной инженерии. Аптамеры - искусственные антитела. Пептидные нуклеиновые кислоты. Молекулярный импринтинг.

4. Применение методов биоанализа для решения конкретных аналитических задач. Определение лекарственных препаратов, контроль продуктов питания, эколого-аналитический контроль. Перспективы коммерциализации биосенсоров – возможности и потребности рынка.

П2

СЕГОДНЯШНИЙ ДЕНЬ ХРОМАТОГРАФИИ

О.А. Шпигун

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, 119992 Москва, Ленинские горы, МГУ
shpigun@analyt.chem.msu.ru

Известно, что хроматография - самый распространенный из всех современных аналитических методов. Широкое использование метода связано с его высокой селективностью, эффективностью и экспрессностью, и в то же время сравнительно низкой стоимостью хроматографических анализов. Около половины всех научных докладов на крупнейших аналитических конференциях в Европе, Азии и Северной Америке посвящены хроматографии.

В докладе будут рассмотрены основные тенденции развития и совершенствования современных хроматографических систем разделения и детектирования. Особое внимание будет уделено газовой и жидкостной хромато-масс-спектрометрии, как наиболее информативным и чувствительным вариантам хроматографического анализа. Будут сопоставлены возможности различных вариантов масс-селективного детектирования (квадруполь, ионная ловушка, время-пролетный) и обсуждены пути повышения селективности и эффективности хроматографического определения за счет использования сравнительно новых вариантов детектирования, таких как атомно-эмиссионый спектральный в газовой и амперометрический и кулонометрический в жидкостной хроматографии.

Будут рассмотрены также тенденции развития различных видов капиллярного электрофореза, включая электрохроматографию, и сопоставлены возможности этих вариантов анализа, а также газовой и жидкостной хроматографии; обсуждено место тех и других методов в современной аналитической химии.

Значительное внимание будет уделено практическому применению хроматографии. Будут рассмотрены примеры наиболее эффективного использования метода в медицине, биологии, анализе объектов окружающей среды, фармацевтической, пищевой и других отраслей промышленности.

Тенденции развития хроматографии в России будут сопоставлены с мировыми тенденциями; будут представлены российские хроматографические научные центры и оценено состояние отечественного хроматографического приборостроения.

П3

МИКРОФЛЮИДНЫЕ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

М.Н. Сляднев*, А.Г. Борзенко**, М.А. Проскурнин**, А.В. Пирогов**, Е.И. Моросанова**, Ю.А. Золотов**

** СПбГУ, НИИ Химии,198904, С.Петербург,Петергоф,Университетский пр., 2*

*** МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедра аналитической химии,119992, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3,*

Разработка принципиально новых микроаналитических систем и аналитических приборов, выполненных на базе микрочипов, - перспективное направление аналитического приборостроения. Эти приборы обладают рядом значительных преимуществ по сравнению с их привычными макро- и мини- аналогами. К их числу можно отнести малый объем анализируемых проб - до долей нанолитров; малый расход реагентов; сокращение времени проведения анализа за счет ускорения аналитических реакций и транспорта; высокую степень стабилизации потоков и хорошую воспроизводимость гидродинамических условий в микрофлюидных системах; возможность встраивания микрочипов в существующие аналитические системы со сложной архитектурой; ожидаемую простоту и высокую воспроизводимость микрочипов при изготовлении; компактность; относительно небольшую стоимость.

Однако появившиеся микрочиповые устройства решают в основном частные практические задачи, в большинстве случаев имеют жесткую привязку к объекту анализа и определяемому веществу и, к сожалению, пока не могут рассматриваться в качестве универсальных аналитических приборов на микрочиповой платформе. Как правило, в таких устройствах реализован фиксированный набор аналитических операций, последовательность и количество которых не может быть изменено в соответствии с решаемой конкретной аналитической задачей.

В настоящей работе проведен анализ динамики развития микрофлюидных систем, рассмотрена перспектива быстрого развертывания серийного производства многоразовых универсальных аналитических приборов нового поколения, способных решать широкий круг аналитических задач.

П4

АНАЛИЗ В ПОТОКЕ

Л.К. Шпигун

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Ленинский просп., 31. shpigun@igic.ras.ru

В нашей стране по-прежнему остро стоит вопрос об оснащении лабораторных аналитических служб, в частности служб системы Госкомэкологии России, современными средствами измерений и лабораторным оборудованием. До сих пор, их приборный парк нередко состоит из устаревших, изношенных и малопроиз-водительных приборов, а количество современной аналитической техники составляет доли процента. Между тем, результаты экоаналитических измерений все шире используются при инвентаризации источников загрязнения окружающей среды, установлении нормативов воздействия на окружающую среду, проверке эффективности работы очистных сооружений, при аварийных ситуациях и залповых сбросах, выбросах, при обосновании размеров платежей и исков и т. д.

Проблема повышения степени надежности и экспрессности получения аналитической информации может быть успешно решена путем внедрения автоматизированных методов анализа, включая отбор проб, операции пробоподготовки, собственно измерения, обработку результатов, их выдачу в требуемом виде. В настоящее время про-

гресс в этой области в значительной степени связан с развитием аналитических систем проточного типа (различных видов анализа в потоке). За последние годы здесь появилось много нового.

Цель данного сообщения – краткий обзор основных достижений в развитии непрерывного проточного анализа (НПА), проточно-инжекционного анализа (ПИА) и других разновидностей анализа в проточных системах; рассмотрение перспективных методов нехроматографического разделения и концентрирования в потоке жидкости, а также вопросов аппаратурного оснащения и применения проточных методов анализа в сфере экологического мониторинга, клинической химии, биотехнологии, агрохимических служб, промышленного контроля и других областях науки и техники.

П5

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ТЕРМООПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

М.А. Проскурнин

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119992 ГСП-2, Ленинские Горы, дом 1, строение 3, michael@analyt.chem.msu.ru

Исследованы инструментальная чувствительность, воспроизводимость и возможности применения в аналитической химии пяти основных методов термооптической спектроскопии – термолинзовой спектрометрии, фототермической рефрактометрии, термодефлекционной спектроскопии, термооптической микроскопии и фототермической интерферометрии.

Определены фундаментальные характеристики аналитических реакций на уровне следовых содержаний и предложены условия определения более 70 соединений различных классов, включая медицинские и биологически активные соединения в статических условиях, потоке и на поверхности в сочетании с другими аналитическими методами.

Исследование основные закономерности влияния растворителя на формирование термооптического сигнала. Показаны аналитические возможности использования термооптической спектроскопии для определения неокрашенных соединений по изменению термооптических характеристик водной среды.

Проведено моделирование формирования сигнала в термолинзовой спектрометрии и фототермической рефрактометрии и показано, что первый метод более предпочтителен при исследовании быстрых процессов (использование в ВЭЖХ, в варианте двумерных микропотоков и интегрированных системах микроанализа), в то время как фототермическая рефрактометрия выигрывает в чувствительности и воспроизводимости при исследованиях в микро-ВЭЖХ, капиллярном электрофорезе, а также при исследовании объемно-поглощающих образцов малого объема (менее нл).

Проведена оптимизация оптической схемы детекторов для ВЭЖХ/капиллярного электрофореза на основе термолинзовой спектрометрии и фототермической рефрактометрии для длин волн индуцирующего лазера в УФ и видимом диапазоне. Определены метрологические характеристики ряда неорганических и органических соединений (пределы обнаружения $n \times 10^{-11} - n \times 10^{-10}$ М).

П6

АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

А.Х. Гильмутдинов

Казанский государственный университет, физический факультет, ул. Кремлевская, 18, 420 008, г. Казань, Albert.Gilmutdinov@ksu.ru

Современная атомно-абсорбционная спектрометрия является одним из наиболее распространенных методов количественного определения более 50 элементов периодической системы в самых разных веществах и материалах. К его достоинствам относятся низкие пределы обнаружения и высокая воспроизводимость измерений при сравнительно низкой стоимости анализа. Хотя метод относится к числу «зрелых» и хорошо проработанных, в последние годы в его рамках предложены и развиваются новые идеи, которые анализируются в настоящей работе.

Обсуждение фокусируется вокруг следующих направлений:

- Многоэлементный атомно-абсорбционный анализ

- Новые источники зондирующего излучения (диодные лазеры и источники сплошного излучения)
- Новые способы детектирования аналитического сигнала
- Новые способы атомизации и новые атомизаторы их реализующие
- Возможность безэталонного атомно-абсорбционного анализа

Заседание, посвященное 100-летию со дня рождения академика И.П. Алимарина

И.П. АЛИМАРИН И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В СССР

Ю.А. Золотов

Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, Москва 119992, ГСП-2, Россия,
zolotov@analyt.chem.msu.ru

На протяжении нескольких десятилетий И.П. Алимарин и формально (как председатель Научного совета АН СССР по аналитической химии) и главным образом по существу возглавлял и олицетворял советскую аналитическую химию. Имидж нашей науки в мире в значительной степени формировался под влиянием академика Алимарина – эрудированного и инициативного исследователя, энтузиаста-преподавателя, обаятельного человека. Но еще важнее была его мобилизующая и организующая деятельность внутри страны, его работа по подготовке кадров, усилия, направленные на совершенствование инструментальной базы, выпуск реактивов, издание журналов и книг, пропаганда аналитической химии и отстаивание ее интересов и нужд.

Как ученый-аналитик И.П. Алимарин известен своими работами по анализу минерального сырья, веществ высокой чистоты, по развитию радиоаналитических методов и методов разделения элементов. Им разработаны многочисленные методы определения редких элементов в геологических объектах. Он был привлечен к аналитическому контролю атомных материалов. Совместно с сотрудниками и аспирантами выполнены в огромных объемах исследования в области экстракции и ионообменной хроматографии, фотометрических методов, радиоактивационного анализа и других методов. По его инициативе в стране были развернуты работы по инверсионной вольтамперометрии.

В течение 36 лет И.П. Алимарин руководил кафедрой аналитической химии Московского университета, а до этого преподавал аналитическую химию в Московском институте тонкой химической технологии. Научная работа будущего академика началась во Всесоюзном институте минерального сырья и продолжалась с 20-х до конца 40-х годов. С 1949 г. И.П. Алимарин заведовал лабораторией в Институте геохимии и аналитической химии АН СССР.

Он имел много наград – четыре ордена Ленина, орден Трудового Красного Знамени, орден Красной Звезды, Госпремию СССР.

РОЛЬ И.П. АЛИМАРИНА В РАЗВИТИИ РАДИОАНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Б.Ф. Мясоедов и В.П. Колотов

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

Среди новых методов аналитической химии, становление и развитие которых связано с именем Ивана Павловича Алимарина с широтой его интересов и глубиной интуиции, особое место занимают методы радиоаналитической химии. Отметим такие как активационный анализ, изотопное разбавление, радиометрическое титрование, методы разделения и концентрирования природных и искусственных радиоактивных элементов и др. История развития этих методов началась в 1948 году, когда И.П. Алимарин был приглашен академиком А.П. Виноградовым на должность заведующего лабораторией радиохимии Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР (ныне РАН). Тогда была начата разработка радиохимических методов анализа продуктов ядерных превращений, образующихся при бомбардировке ядер средних и тяжелых элементов протонами на крупнейшем в то время синхроциклотроне в Дубне. Работы по нейтронно-активационному анализу, изотопному разбавлению были впервые в СССР начаты в 1953 г. в ГЕОХИ под руководством И.П. Алимарина, в те же годы был поставлен метод изотопного разбавления. В это время особенно остро встала проблема анализа различных материалов на ультрамалые концентрации примесей (10-4 – 10-9%), необходимых для новой техники (конструкционные материалы, полупроводники), а методы радиоаналитической химии (прежде всего активационный анализ) позволяли ее эффективно решать. Под руководством И.П. Алимарина были разработаны методики нейтронно-активационного анализа большого числа (около 30) особо чистых материалов, поставлены сложные работы по анализу сильно-активирующихся матриц (мышьяк, арсенид галлия), решена проблема анализа веществ с высоким сечением захвата тепловых и резонансных нейтронов

(кадмий, бор, серебро, индий и др.), разработаны методы и программы обработки данных в гамма-спектрометрии, с другой стороны, были предложены высокочувствительные инструментальные и радиохимические методы анализа малых навесок (2-5 мг)природных объектов (лунный грунт, метеориты, взвешенные частицы в пробах антарктического льда, аэрозоли и атмосферные выпадения), разработаны гамма-активационные методы определения газообразующих примесей в различных материалах. В настоящее время эти работы продолжаются в направлении анализа нового класса конструкционных малоактивируемых материалов.

Работы по активационному анализу, начатые в ГЕОХИ, послужили основой развития этого направления аналитической химии в других организациях как нашей страны, так и стран Восточной Европы. Вклад И.П. Алимарина в развитие методов радиоаналитической химии по достоинству был отмечен вручением почетной международной медали имени Г. Хевеши. За цикл работ по анализу веществ высокой чистоты в 1972 году группе ученых во главе с И.П. Алимариным была присуждена Государственная премия СССР.

ИВАН ПАВЛОВИЧ АЛИМАРИН И АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ В СССР

Г.В. Остроумов

Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья Министерства природных ресурсов РФ, Россия, 119017 Москва, Старомонетный пер., 31, atcvims@aha.ru

Выдающийся ученый, практик, организатор, педагог и воспитатель, академик Иван Павлович Алимарин с самого начала своего творческого пути в течение всей своей жизни был самым тесным образом связан с решением проблемы анализа минерального сырья.

Начало его карьеры и выработки стиля работы совпали с становлением ВИМСа как учреждения нового профиля, создавшего и развившего комплексный метод решения научных и прикладных задач, направленных на создание отечественной минерально-сырьевой базы. Составной частью этого комплекса при активном участии И.П. Алимарина становится аналитическая химия в широком понимании этого термина.

В 1933 г. в его работе «Современные методы изучения состава минерального сырья» четко формулируется ведущая роль изучения химического состава как основы всех научных, технических и экономических расчетов, системы организации контроля производства, требования знания содержания не только основных, но и второстепенных компонентов. Им сформулированы главнейшие фазы изучения минерального сырья, его технологической переработки, роль в этом процессе различных видов анализа. Статья нацеливает специалистов-аналитиков с одной стороны на резкое расширение комплекса применяемых методов, с другой предупреждает о целесообразности и необходимости знания названия, происхождения и приблизительного состава исследуемого вещества, необходимость изучения его фазового состава.

Огромное значение И.П. Алимарин уделял экспрессности методов, уменьшение величины массы изучаемого вещества, развивая и поддерживая становление соответствующих методов и аппаратуры.

В начале 40-х годов И.П. Алимарин выдвигает требования по унификации и стандартизации методов, четкого их разделения по метрологическим характеристикам, успешно реализованные его многочисленными учениками.

В течение всей своей жизни И.П. Алимарин оказывал поддержку и внимание развитию и становлению аналитической химии в геологии, и геологическая лабораторно-аналитическая общественность по мере возможности откликалась на это своими достижениями.

Секция 1.
История и методология аналитической химии

Устные доклады

1У1

ФИЛОСОФСКИЕ АСПЕКТЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В.А. Шапошник

Воронежский государственный университет, 394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1, ВГУ; sh@sh.vrn.ru

Аналитические методы в истории и логике познания всегда предшествуют методам синтеза. В начале XIX века практически *вся химия была аналитической*, и это вызывало критическую реакцию на ее доминанту Гете, Гегеля, Энгельса. Развитие методов синтеза в химии привело к относительному уменьшению объема аналитической химии, но и одновременно вызвало рост ее абсолютного объема и содержания. Причина была в том, что сама аналитическая химия нуждается в методах синтеза. Гегель писал: "Химик помещает кусок мяса в реторту и затем говорит: я нашел, что оно состоит из кислорода, углерода, водорода и т.д. Но эти абстрактные вещества уже не суть мясо". Конкретность обретается после функционального анализа и виртуального или реального синтеза анализируемого вещества.

Как анализ, так и синтез находятся в логике Гегеля на одной из высших ступеней развития понятий, причем анализ является, как и индукция, движением познания от частного к общему. Отличие между ними в том, что при индукции обобщается любой признак, *а при анализе обобщается только существенный признак*, поэтому в Нобелевской лекции С. Аррениус говорил, что "*наиболее важными из всех свойств являются те, которые используются при химическом анализе*".

Классификация наук, отражающая эволюционный ряд развития мира, представляет собой последовательность научных дисциплин : физика – химия – биология-социология. Физика, как наука, описывающая наиболее низкую организацию материи, достигла соответственно наибольших успехов, поэтому ее достижения используются в других науках. Методология, основанная на использовании низших форм для описания высших, называется редукционизмом, хотя непременно существуют круг проблем высшей науки, несводимых к низшей науке (антиредукционизм). Полезность редукции для аналитической химии доказывают теории спектроскопии, хроматографии, электрохимических методов, в разработке которых плодотворно работают физики.

В то же время существует методология, использующая науки, описывающие более высокую организацию материи, для исследований ее более низких форм (инволюция). Примерами являются открытия хроматографического метода анализа ботаником М.С. Цветом, активная роль биолога Д. Уотсона в исследовании структуры ДНК. Единство редукции и инволюции способствовало созданию фундаментальных теоретических основ аналитической химии и открытиям ее новых методов.

1У2

НОВАЯ ФИЛОСОФИЯ РУТИННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В.И. Дворкин

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Ленинский проспект, 29. dvorkin@ips.ac.ru

Рассматриваются современные требования к аналитической лаборатории, выполняющей рутинные исследования.

За последние 3-4 года кардинально изменились требования к «обычным» аналитическим лабораториям (заводским, экологическим, санитарно-эпидемиологическим и т.д.), выполняющим рутинные исследования. Эти изменения, а также рост требований к качеству химического анализа, повлекли за собой целый ряд революционных новшеств:

- в несколько раз увеличилось число аккредитованных лабораторий;

- появился документ, в котором четко сформулированы основные требования к аналитическим (и другим) лабораториям – ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2000;

- в сфере метрологии появились научные работы и нормативные документы, учитывающие специфику химического анализа;

- трансформирована терминология, описывающая погрешности результатов химического анализа;

- внедряются современные «статистические» методы контроля качества анализа: внутри-

лабораторный контроль с использованием контрольных карт и современных алгоритмов, внешняя оценка качества.

Хотя каждая из новаций представляется чисто технологической, для успешного внедрения комплекса современных подходов необходимо изменение философии сотрудников лабораторий. Основой «нового мышления» должны стать:

- осознание каждым сотрудником важности выполнения современных требований и своей ответственности (корпоративная этика по типу «мы все – одна семья»);
- прозрачность деятельности лаборатории;
- перенос основной деятельности по контролю качества на уровень исполнителей и т.д.

Все это требует адекватной перестройки мышления химиков-аналитиков, занятых в сфере рутинного химического анализа и изменения методов их обучения.

1У3

ОСОБЕННОСТИ ИДЕНТИФИКАЦИОННОГО КОНТРОЛЯ СТРАТЕГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ СЫРЬЕВЫХ ТОВАРОВ

Ю.А. Карпов, В.С. Богатырев, Н.Е. Харьков, Е.Г. Хомутова

Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «ГИРЕДМЕТ» 119017 Москва, Б. Толмачевский пер., 5 karpov@girmet.ru
Московская академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, 117571 Москва, проспект Вернадского, 86

К стратегически важным сырьевым товарам (СВСТ) можно отнести материалы двойного назначения; драгоценные металлы и камни; высокочистые вещества, редкие металлы, материалы электронной техники; сырье и материалы многотоннажных производств, годовая стоимость которых во внешнеторговом обороте превышает 50 млн. долларов США.

Качество СВСТ и, следовательно, их стоимость определяется прежде всего химическим составом . Требования к химическому составу задаются стандартами разного уровня, техническими условиями, контрактами. Задача идентификационного контроля при экспорте и импорте СВСТ – идентифицировать вещество и оценить его качество. В некоторых случаях при идентификации ставится дополнительная задача – установить источник происхождения материала. С этой целью выявляются характерные идентификационные признаки – содержание и соотношение основных компонентов, примесный состав, а иногда и характеристики фазового, изотопного, локального состава. Часто требуется упрощенная процедура идентификации методами экспресс-контроля.

В данной работе излагается общий подход к идентификационному контролю и даются примеры его реализации при внешнеэкономическом обороте СВСТ. Рассматриваются только неорганические вещества и материалы.

1У4

ПРИНЦИПЫ ИСТОРИИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В.А. Шапошник

Воронежский государственный университет, 394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1, ВГУ; sh@sh.vrn.ru

Отношения между общей историей и историей науки могут быть основаны на принципах: “*дополнительности*” (Р. Оппенгеймер), при котором история науки является малой частью общей истории; “*эквивалентности*” любой области истории (Д.Холтон) и “*доминантности*” истории культуры и науки (Ван дер Варден) В настоящее время история науки находится на стадии принципа “дополнительности”, о чем свидетельствуют спорадические включения ее достижений в общую историю человечества. Реальной задачей ближайшего будущего является переход к принципу “эквивалентности”, когда достижения культуры и науки частично или в существенной степени заменят историю, написанную кровью. Роль, которую при этом может играть история аналитической химии, не может быть полностью самостоятельной для адекватного представления событий определенного периода, но она должна войти в историю естествознания как частное в общее, без которого невозможно построение общей истории науки.

Задачи, которые ставит перед собой история аналитической химии, как и история любой научной дисциплины, имеют психолого-методологические и прагматические аспекты. На наличие прагматического аспекта в истории науки впервые обратил внимание В.

Оствальд, который утверждал, что интерпретаторы науки не имеют интеллекта, равного ее творцам, и неизбежно пропускают ценные идеи, высказанные создателями. Он сравнивал деятельность интерпретаторов с отбором зерен на сите, через которое легко упустить крупинки золота. Отсюда следует, что надо чаще возвращаться в поисках золота науки к анализу оригинальных работ.

Психолого-методологические аспекты истории основаны на том, что талантливые ученые владеют секретами создания эмоциональной обстановки, которая приносит им выдающиеся результаты. Этот опыт может быть воспроизведен другими исследователями, если продолжить его изучение, и будет способствовать прогрессу науки. Он особенно полезен в преподавании аналитической химии. Максвелл писал, что “наука захватывает нас тогда, когда, заинтересовавшись жизнью великих исследователей, мы начинаем следовать за историей их открытий”. При этом история открытий не может оставаться просто хронологической, так как ее задачей является не поиск пепла прошлого, а поиск огня.

1У5

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ В НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ И.П. АЛИМАРИНА

Р.М.-Ф. Салихджанова, Д.И. Давлетчин

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет). 117454 Москва, пр.Вернадского, 78.
damir2000@mail.ru

1922 год был для аналитической химии знаменательным, т.к. стал годом рождения нового аналитического метода - вольтамперометрии. Метод сразу заинтересовал аналитиков всего мира своими возможностями и сравнительно несложным приборным обеспечением, что можно было реализовать своими силами в научно-исследовательских и промышленных лабораториях.

Последнее обстоятельство во многом способствовало успешному развитию этого направления аналитической химии. Не остались в стороне и ученые России. На Родину вольтамперометрии были откомандированы Е.Н. Варасова и А.П. Виноградов. И первая работа Е.Н. Варасовой была опубликована в 1930 г. за рубежом. А первая работа на русском языке появилась в 1933г. в трудах Всесоюзной конференции по аналитической химии. Ее автором был А.П. Виноградов. Среди первых аналитиков, включившихся в освоение нового метода, был и И.П. Алимарин. Его публикация. Вышедшая в 1937 г. в бюллетени Института минерального сырья, была посвящена полярографическому определению олова и германия – тематике для того времени новой и решенной с оригинальным подходом. К вопросу вольтамперометрическому определения олова и германия И.П. Алимарин обращался и позднее в своих работах 1943 и 1944 г.г. Позднее И.П. Алимарин активно участвовал в развитии и практическом внедрении метода для исследования органических производных селенистой и теллуристой кислот и растворов N – бензол – фенилгидроксиламина, а также при разработке методики определения ультрамалых количеств индия с использованием инверсионной вольтамперометрии. Разработанная методика была использована для определения индия в металлическом алюминии.

Представляют интерес работы И.П. Алимарина в области амперометрического определения железа, хрома, ванадия, олова, мышьяка, сурьмы и галлия. Эти работы всегда связывались с областями их практического применения.

В своих обзорах, посвященных проблемам определения следовых примесей в чистых веществах, метод вольтамперометрии всегда выделялся среди высокочувствительных направлений аналитической химии.

СТЕНДОВЫЕ СООБЩЕНИЯ

1С6

ХРОНОЛОГИЯ ВАЖНЕЙШИХ СОБЫТИЙ ГОДА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В.Ю. Хохлов, В.А. Шапошник, Н.Я. Мокшина

Воронежский государственный университет, 394006, г. Воронеж,Университетская пл., 1, ВГУ. sh@sh.vrn.ru

1654 350 лет введения Робертом Бойлем термина “химический анализ”, первая страница в истории аналитической химии

1774 Джозеф Пристли (1773-1804) открыл кислород нагреванием оксида ртути

1879 125 лет первого применения П. Гриссом органического реагента в аналитической химии

1884 120 лет первой работе по количественному спектральному эмиссионному анализу, выполненной Уолтером Хартли (1846-1913)

1894 110 лет выхода в свет книги “Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie” (Теоретические основы аналитической химии), написанной лауреатом Нобелевской премии Вильгельмом Оствальдом

1894 110 лет получения высокочистой воды многократной вакуумной дистилляцией (Фридрих Кольрауш и Адольф Хейдвайллер)

1904 100 лет вручения Нобелевской премии по химии Уильяму Рамзаю за работы по открытию инертных газов и определения их места в периодической системе Д.И. Менделеева

1779 225 лет со дня рождения выдающегося химика Йенса Якоба Берцелиуса, определившего атомные массы 45 химических элементов, предложившего современный способ обозначения химических элементов и их соединений, открывший церий, селен и торий

1954 50 лет методу рентгено-электронной спектроскопии (К. Зигбан и сотрудники)

1964 40 лет открытия метода атомно-флуоресцентного анализа Д. Уайнфорднером

2004 100 лет со дня рождения Ивана Павловича Алимарина, выдающегося химика- аналитика, академика АН СССР (1903-1989), создавшего методы определения примесей в полупроводниках и чистых металлах, теорию разделения и определения элементов с применением органических реактивов

2004 100 лет со дня рождения видного химика - аналитика Израиля Мироновича Коренмана, внесшего вклад в создание теории и методов экстракции органических соединений, методов анализа веществ высокой чистоты

Секция 2.
Метрология химического анализа. Математизация химического анализа

Устные доклады

2У1

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МНОГОМЕРНОГО СТАТИСТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОБРАБОТКИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ

В.Г. Клименков, А.Г. Борзенко

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедра аналитической химии, 119992, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3.
: borzenko@environment.chem.msu.ru

Развитие новых и совершенствование уже имеющихся методов анализа является актуальной задачей. Требования, предъявляемые к метрологическим характеристикам, экспрессности и стоимости анализа, с каждым годом становятся все более серьезными. Можно отметить значительное расширение круга анализируемых объектов. Для решения ряда практических задач, таких как экологический мониторинг, анализ биологических объектов и многих других, возникает необходимость одновременного определения нескольких компонентов в сложных смесях.

Проведение многокомпонентного анализа с использованием спектральных методов в сочетании с традиционными процедурами обработки экспериментальных данных весьма затруднительно, и во многих случаях практически невозможно. Классическая однокомпонентная градуировка применима к весьма узкому кругу объектов с относительно простым составом. Для анализа большинства реальных проб требуется проведение сложной процедуры пробоподготовки и предварительное разделение определяемых компонентов, что значительно увеличивает стоимость и время анализа.

Перспективным подходом к решению этой проблемы является использование методов многомерного статистического анализа для обработки спектральных данных. Методы многокомпонентной градуировки открывают перспективу одновременного определения нескольких компонентов даже при значительном перекрывании спектров индивидуальных соединений.

В настоящей работе исследованы потенциальные возможности различных методов многомерного статистического анализа применительно к обработке спектральных данных. Показаны преимущества и ограничения многокомпонентной градуировки при одновременном определении компонентов сложных смесей.

2У2

ПОГРЕШНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ СОДЕРЖАНИЙ КИСЛОРОДА В МЕДИ

С.Б. Шубина, М.Е. Трофимова, Т.А. Крылова, Л.В. Уланская*

ГНЦ РФ ОАО»УИМ» 620219 г. Екатеринбург, ул. Гагарина 14. uim@ural.ru
** ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова 117334 г. Москва, Ленинский пр.49.*

При аттестации ГСО МГ-2 с содержанием кислорода в меди значительно менее $1 \cdot 10^{-3}$% возникли серьезные затруднения.

Первичные данные межлабораторного анализа (МЛА) были неприемлемы для аттестации ГСО по воспроизводимости: диапазон результатов (1×10^{-4} – 1×10^{-3}) %масс., сходимость результатов также весьма низка. Следует заметить, что при экстраполяции эмпирических формул, характеризующих сходимость и воспроизводимость определения кислорода по ГОСТ 13938.13 погрешности в интересующей нас области достаточно велики (СКО≈60%отн.), что и было получено при МЛА.

Основные источники погрешности: недостаточная чувствительность приборов; неадекватность и различия в способах градуировки; отсутствие отечественных СО в исследуемом диапазоне; неудовлетворительное качество подготовки поверхности проб к анализу. Благодаря улучшению очистки поверхности по сравнению с процедурой рекомендуемой ГОСТ 13938.13 разделению поверхностного и объёмного кислорода, применению особых способов градуировки, удалось при повторном цикле получить совокупность результатов в пределах $(0{,}8\text{-}2) \cdot 10^{-4}$ %масс.

Использовались также методы гамма-активационные (институт физпроблем, г. Москва), а также предварительное удаление остаточного поверхностного кислорода на приборе ТС-600. Специфическим источником погрешностей при МЛА является использованием исполнителем образцов с различным

отношением площади поверхности к объёму, что влияет на вклад остаточного поверхностного кислорода на результаты анализа (до 50-60%). В процессе работы получено достоверная информация об объёмном содержании кислорода в ГСО МГ-2. Однако, при аттестации остаточное поверхностное содержание не вычиталось, т.к. при установлении технологических норм в России используется общее содержание кислорода. Очевидно, что для получения воспроизводимых результатов необходимо готовить образцы определенной формы (диаметр, длина, масса).

2У3

ТОЧНОСТЬ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ НИЗКОДЕНТАТНЫХ РЕАГЕНТОВ В КАЧЕСТВЕ ТИТРАНТОВ

П.В. Панфилов, В.И. Вершинин

Омский государственный университет, 644077, Омск, пр.Мира, 55а; vershin@univer.omsk.su

Низкодентатные лиганды (НДЛ) типа салициловой кислоты и фенантролина иногда используют при комплексометрическом определении металлов не в качестве индикаторов, а как титранты. НДЛ-титранты более селективны, чем комплексоны. Однако из-за ступенчатого характера взаимодействия металла и титранта скачки на логарифмической кривой титрования обычно отсутствуют. Известны отдельные, эмпирически найденные методики определения металлов с применением НДЛ- титрантов, но считается, что они не могут обеспечить высокую точность анализа. Нами найдены теоретические критерии отбора реагентов, которые даже в условиях ступенчатого комплексообразования будут давать единственный, хорошо выраженный и несмещенный скачок. Применение критериев позволяет выявить перспективные НДЛ-титранты путем анализа компьютерных баз данных по устойчивости комплексных соединений.

Реализация разработанных алгоритмов и критериев отбора позволила выявить 32 таких реагента, пригодных для селективного определения меди, кадмия, железа, свинца и ртути на уровне 10^{-2}-10^{-4} моль/л. Большинство реагентов в качестве титрантов ранее не использовалось. Методом компьютерного моделирования для 6 реагентов найдены оптимальные условия их применения. На этой основе разработаны методики потенциометрического титрования металлов (а также ряда органических веществ) с применением ионоселективных электродов. Методики характеризуются значениями $s_r < 0,01$ при систематической погрешности менее 5%. Методики определения металлов с НДЛ-титрантами не уступают по точности методикам, предполагающим проведение комплексонометрического титрования тех же металлов, но не требуют предварительного разделения или маскирования компонентов пробы. Проверка возможностей новых титрантов проведена в ходе титриметрического анализа медных сплавов, в т.ч. с применением стандартных образцов. В докладе обсуждаются систематические погрешности, связанные с образованием смеси продуктов и неполнотой протекания реакций. Разработан алгоритм априорной оценки величины этих погрешностей.

2У4

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ НА ОСНОВЕ β-ДИКЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

О.И. Юрченко, Н.П. Титова, А.А. Шкумат

Украина, Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, 61077, Харьков, пл. Свободы, 4; dvozd@univer.kharkov.ua

Создание полифункциональных стандартных образцов (СО) есть одна из актуальных проблем современной аналитической химии. Одним из перспективных классов исходных веществ для создания СО представляются β-дикетонаты металлов. Нами исследованы димедонат ртути (I) и ацетилацетонаты хрома, свинца и кадмия в качестве СО. Методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) и атомно-абсорбционным методами исследована стабильность образцов в твердом состоянии и разбавленных растворах. Показано, что образцы в твердом состоянии стабильны более 5 лет, а в разбавленных растворах – более трех месяцев. Оценена погрешность титриметрического определения ртути, свинца, кадмия и хрома в образцах, которая не превышает 0,3%. Методом ICP-AES установле-

на однородность образцов. Кроме этого показано, что β-дикетонаты металлов имеют достаточную растворимость в органических растворителях, что позволяет сократить время проведения анализа, ассортимент реактивов, снизить нижнюю границу определяемых содержаний и повысить точность экстракционно-атомно-абсорбционных определений микроколичеств металлов. Предварительными исследованиями установлено, что органические реагенты, которые входят в состав образцов, не только обеспечивают стабильность растворов металлокомплексов, но и являются химическими модификаторами аналитического сигнала в атомно-абсорбционном анализе. Химическое окружение атомов исследуемого элемента в пламени существенно зависит от состава пламени. Высокотемпературные процессы комплексообразования с органическими лигандами лежат в основе спектрохимического буферирования. Использование β-дикетонатов металлов позволяет увеличить время удерживания атомов исследуемого элемента и снизить предел обнаружения металлов. На основании проделанных исследований разработаны методики атомно-абсорбционного определения ртути, хрома, свинца и кадмия в речных и сточных водах, продуктах питания; методики рентгенфлуоресцентного и эмиссионного спектрального методов анализа почв с использованием β-дикетонатов металлов в качестве стандартных образцов состава.

2У5

СОЗДАНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ НОМЕНКЛАТУРЫ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА РАСТВОРОВ ДЛЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Л.И. Ковальчук, Т.Н. Ковальчук

СКТБ с ОП Физико-химического института им. А.В. Богатского НАН Украины, 65011 г.Одесса, ул. Пушкинская, 37, sctb@farlep.net

Основными областями применения стандартных образцов (СО) состава растворов ионов металлов, анионов и органических веществ являются поверка и градуировка средств измерений, а также аттестация методик анализа. В СКТБ ФХИ создана обширная номенклатура стандартных образцов состава растворов ионов металлов, анионов и органических веществ, предназначенных для метрологического обеспечения анализа питьевых и природных вод, воздуха, почв фотометрическим и атомно-абсорбционным методами. 117 типов СО, выпускаемых СКТБ, признаны межгосударственными и находятся в обращении на территории Российской Федерации и стран СНГ.

Основным подходом при разработке оптимальной номенклатуры стандартных образцов является анализ требований существующей нормативной документации на методы анализа. Создание достаточной и неизбыточной номенклатуры СО требует постоянной разработки новых СО или оценки возможности применения уже существующих СО для метрологического обеспечения новых методов. Так для оценки загрязнения природных вод фенолами используется “фенольный индекс”, т.е. суммарная концентрация летучих с водяным паром производных фенола. Для построения градуировочной зависимости в данных методиках применяется раствор фенола. Однако для проведения селективной оценки загрязнения вод фенолами с применением хроматографических методов потребовалась разработка стандартных образцов состава растворов хлорфенолов и крезолов.

Для метрологического обеспечения атомно-абсорбционных измерений разработаны многокомпонентные стандартные образцы состава растворов ионов металлов, в которых 25 элементов сгруппированы в девяти образцах с учетом их свойств и целевого назначения образца. Для метрологического обеспечения методик определения показателей качества воды разработаны стандартные образцы мутности (ИСО 7027), жесткости для титриметрического (ИСО 6059) и атомно-абсорбционных методов (ИСО 7980) и СО химического потребления кислорода (ИСО 6060).

2У6

ПРИМЕНЕНИЕ ОЦЕНОК ПОВТОРЯЕМОСТИ, ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ И ПРАВИЛЬНОСТИ ПРИ ОЦЕНИВАНИИ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

О.А. Ерошина

Ассоциация аналитических центров «Аналитика»
119049 Москва, Ленинский пр., 9
aac_analitica@hotmail.com, assocanalitica@mail.ru

В метрологии аналитического контроля существует 2 подхода к оцениванию результатов анализа: один – традиционный, использующий понятия погрешности и точности, другой – новый, использующий понятие неопределенности.

В настоящее время разрабатывается третий подход, объединяющий первые два. Реализации этого подхода посвящена настоящая работа.

В проекте Технической спецификации ISO/PRF TS 21748 «*Руководство по применению оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценивании неопределенности измерения*» предложен подход к оцениванию неопределенности, основанный на применении оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности, включающий следующие этапы:

1. Получить оценки повторяемости, воспроизводимости и правильности методики.

2. Установить, не выходит ли лабораторная составляющая систематической погрешности за пределы, ожидаемые на основе 1.

3. Установить, находится ли прецизионность, полученная в результате текущих измерений, в ожидаемых пределах, базирующихся на оценках повторяемости и воспроизводимости, полученных на основе 1.

4. Идентифицировать все возможные влияния, которые не были адекватно учтены на этапе исследования 1, и количественно оценить степень разброса, связанного с этими эффектами.

5. Когда систематическая погрешность и прецизионность находятся под контролем (2,3), следует совместить оценку воспроизводимости (1), неопределенность, связанную с правильностью из 1 и 2 и эффекты от дополнительных влияний, рассчитанные на этапе 4, для получения оценки суммарной неопределенности.

Подобный подход может применяться во всех областях измерений и испытаний, где требуется оценивание неопределенности.

2У7

СИСТЕМАТИЧЕСКОЕ СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ ХАРАКТЕРИСТИКИ СВОЙСТВ АНАЛИТИЧЕСКИХ ПИКОВ

С.В. Романенко, Э.С. Романенко, А.Г. Стромберг

Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

Аналитические сигналы в виде пиков широко распространены в вольтамперометрии, хроматографии, спектроскопии. При изучении влияния внешних факторов на АС, при изучении поведения аналитического отклика в результате изменения концентрации анализируемого компонента необходимо выявление корреляционных зависимостей между видом, размером и формой аналитического пика и физическими параметрами изучаемых процессов.

Распространено несколько способов характеристики свойств аналитических пиков. Из статистики был заимствован способ статистических моментов распределения. Ранее нами был развит способ характеристики параметров пика с использованием точек на контуре пика, расположенных на разных уровнях пика. Для характеристики параметров пика могут быть использованы параметры каркаса, образованного касательными в точках перегиба и асимптотой к ветвям пика.

На основе систематического изучения различных способов характеристики параметров аналитических сигналов выявлены особенности и найдены границы применимости этих способов, определены достоинства и недостатки каждого из способов характеристики свойств пиков.

Получена взаимосвязь между аналогичными параметрами различных способов представления пиков с использованием модельных примеров.

Установлена зависимость величины погрешности определения параметров в каждом способе представления пиков от степени дискретизации профиля анализируемого пи-

ка, оценена устойчивость оценки значений параметров к шумам.

Показано, что в ряде случаев воспроизводимость параметров формы контурного и каркасного способов на порядок выше воспроизводимости параметров размера сигнала. Параметры формы позволяют выработать критерии аддитивности либо неаддитивности градуировочных характеристик, а также сделать предположение о возможных причинах неаддитивности.

Стендовые сообщения

2C8

РАЗРАБОТКА ГОСУДАРСТВЕННЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА НЕФТЕПРОДУКТОВ

А.В. Булатов, А.С. Роготнев, В.А. Роготнев

ЗАО "НПО Экрос", лаборатория нефтехимических стандартных образцов 199106, Санкт-Петербург, Среднегаванский пр., д. 13 ecroslab@sp.ru

Одной из важнейших задач контроля качества нефтепродуктов является определение их кислотного числа (КЧ). Необходимость определения кислот в нефтепродуктах связана с тем, что эти соединения вызывают коррозию и нарушают прочность металлов и других материалов, соприкасающихся с ними в условиях производства, применения и хранения.

При определении КЧ наиболее часто используют методы, основанные на прямом титровании испытуемых нефтепродуктов в смеси с соответствующим растворителем с установлением точки эквивалентности с помощью цветного индикатора или потенциометрически.

Для метрологического обеспечения методик определения КЧ нефтепродуктов, используемых лабораториями нефтехимической и нефтеперерабатывающей отраслей промышленности, требуется применение государственных стандартных образцов кислотного числа нефтепродуктов (ГСО КЧ).

Цель настоящей работы - разработка и метрологическая аттестация партий ГСО КЧ.

Разработаны ГСО КЧ с номинальными значениями кислотного числа 0.02; 0.05; 0.10; 0.30; 0.50; 1.00 мг КОН/г, метрологическую аттестацию которых проводили с использованием разработанной ЗАО "НПО Экрос" и аттестованной в ФГУП УНИИМ методики выполнения измерений (свидетельство № 253.12.02.144/2003), в основе которой лежит принцип кислотно-основного титрования материала ГСО КЧ спиртовым раствором гидроксида калия в присутствии нитрозинового желтого в качестве индикатора. Разработанные ГСО прошли метрологическую экспертизу в ФГУП УНИИМ, утверждены НТК Госстандарта РФ и внесены в Государственный реестр утвержденных типов стандартных образцов.

2C9

СТАНДАРТНАЯ СМЕСЬ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПРАВИЛЬНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХПК$_{Cr}$

Ю.М. Дедков*, С.Ю. Кельина **

** Московский государственный областной университет, Москва, 107005, ул. Радио, д. 10а,* j13021936@yandex.ru

*** Украинский государственный морской технический университет, Николаев, Украина*

В соответствии с ГОСТ 27065-86 (СТ СЭВ 5184-85) химическое потребление кислорода (ХПК) – количество окислителя в пересчете на кислород, потребляемое при химическом окислении содержащихся в воде органических и неорганических веществ. В качестве окислителя могут быть использованы перманганат-, иодат-, хлорат-ионы и др. Наиболее предпочтительным является дихроматный метод (ХПК$_{Cr}$), на основании которого разработана арбитражная методика.

Арбитражная методика определения ХПК$_{Cr}$ основана на окислении компонентов вод раствором дихромата калия в 18 н. серной кислоте при кипячении раствора в течение 2 ч в присутствии сульфата серебра (катализатор) и сульфата ртути (2+) (для маскирования хлорид-иона). Расход дихромат-иона определяют титриметрически по остатку.

К узким местам методики можно отнести недостаточный учет различий в механизмах окисления разных веществ (прежде всего – органических) дихромат-ионом в условиях определения ХПК$_{Cr}$, следствием которого является разная степень окисления веществ даже относящихся к одному химическому классу и зависимость результатов от жесткого соблюдения методики анализа. Поэтому особое значение приобретает оценка правильности получаемых результатов и в ко-

нечном счете - состав калибровочных смесей и обоснованность применения образцов сравнения.

В настоящее время с этой целью используют либо бифталат калия, либо глюкозу. Очевидно, что легкая окисляемость этих веществ позволяет контролировать только правильность результатов стадии оттитровывания избытка окислителя, поскольку на первой стадии (процесс окисления, требующий применения катализатора, связывания хлорид-иона, соблюдения временного и температурного режима, кислотности среды) окисление фталат-иона и глюкозы достаточно полно протекает и без строгого соблюдения условий процесса.

Мы в качестве калибровочной смеси предлагаем смесь уксусной кислоты и диметилформамида, содержащую, соответственно, 15,02±0,05 и 10,43±0,04 $см^3$ компонента в 50 $см^3$ раствора. Первый компонент позволяет контролировать наличие необходимого количества катализатора Ag_2SO_4, температуры и времени нагревания, второй - контролирует правильность определения при низких значениях ХПК (<100 мг О/$дм^3$).

2С10

СХОДИМОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА БЕНЗИНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СИСТЕМ КОМПЬЮТЕРНОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ

В.И. Вершинин*, И.И. Медведовская, Е.В. Коптева**

Омский государственный университет, 644077, Омск, пр.Мира, 55а; vershin@univer.omsk.su
***ОАО "Сибнефть-ОНПЗ", 644040, Омск, пр.Губкина,1. ЛТК.*

Обсуждаются методики и результаты газохроматографического структурно-группового анализа (СГА) бензинов с использованием систем компьютерной идентификации (СКИ), опознающих пики на хроматограмме и суммирующих содержания соединений каждой группы. Известно, что применение характеристик удерживания в качестве единственного признака при компьютерной идентификации далеко не всегда приводит к надежным и правильным результатам. В частности, такой анализ каталитических бензинов иногда ведет к ошибочным результатам СГА, связанным с неверной идентификацией пиков [1]. Для оптимизации методик необходимо учитывать сходимость и селективность характеристик удерживания компонентов. В докладе обсуждается влияние разных факторов на сходимость характеристик удерживания углеводородов, в том числе микропримесей. Сообщается о результатах СГА бензинов на современных прецизионных хроматографах (Autosystem XL) с различными СКИ, при их эксплуатации в оптимизированном режиме [2]. Проанализировано свыше 300 проб для трех типов бензина. Индексы удерживания, уточненные по стандартным смесям углеводородов, имеют высокую сходимость (коэффициенты вариации W=0,03-0,04%). Применяемая на предприятии методика обеспечивает правильность и хорошую сходимость результатов СГА (W=1–2%). Колебания состава бензина, произведен-ного на одной установке из одного сырья в разные дни, гораздо больше (W≈8–10%). Таким образом, хроматографическое определение группового состава бензинов с применением СКИ дает достаточно точные результаты даже для каталитических бензинов и позволяет надежно контролировать технологические процессы. Требуется лишь оптимизация работы СКИ (уточнение базы данных, выбор ширины окна совпадений) и внесение поправок в результаты анализа.

Полухин Д.Ю. , Ревельский И.А. // Зав. лаб. 1999. Т.65, №3. С.3.
Соколова О.В, Ильичева Н.Б. , Вершинин В.И. // Аналитика и контроль. 2000. №4. С. 363.

2С11

КОНТРОЛЬ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ ПОГРЕШНОСТЕЙ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В АЭРОЗОЛЯХ

О.В. Кузнецова, Е.Н. Коржова, Ю.И. Сизых, Н.Ю. Конова, О.А. Томилова, А.В. Огурецкая

Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К.Маркса, 1, rfa@chem.isu.ru

Тяжелые металлы в атмосферных аэрозолях, собранных на фильтр, в отечественной аналитической практике определяют, в основном, с помощью методик атомно-абсорбционного (ААА) и фотометрического (ФМА) анализа, помещенных в РД 52.04.186-89. Для контроля правильности этих методик созданы синтетические стандартные образцы состава (СОС) аэрозолей.

С помощью синтетических СОС и аппарата математического планирования эксперимента оценены детерминированные постоянная (ДПСП) и случайная (ДССП) систематические погрешности [1] результатов определения Cr, Mn, Fe, Cu, Zn и Pb по указанным методикам. Показано, что результаты определения Zn не содержат систематических погрешностей. При определении Cr, Mn, Fe, Cu и Pb имеет место существенная систематическая погрешность, величина которой зависит от вида химического соединения элемента, содержания SiO_2 в пробе, массы аэрозоля на фильтре и условий подготовки проб к анализу. Ее значение составляет для Mn, Fe – 5-20, для Cu – 10-40, для Cr и Pb – 10-70% отн. Вскрыты причины наблюдаемых систематических погрешностей. Установлено, что занижение результатов определения Mn методикой ФМА и Cr методиками ААА обусловлено неполным разложением их соединений: после кислотно-температурного озоления экспонированных фильтров определяется 95% Mn_2O_3, 80% MnO_2, 90% $PbCrO_4$, а Cr_2O_3 при этом не вскрывается. Показано, что при термическом озолении проб вследствие конвекционных выносов потери Pb могут достигать 50-70% отн. в зависимости от вида химического соединения элемента. Установлено, что величина систематической погрешности в результатах атомно-абсорбционного определения Fe, Cu и Pb, обусловленная их сорбцией кремниевой кислотой, остающейся после озоления проб, достигает 5-30% отн. при содержании SiO_2 в анализируемой пробе более 10%. Результаты определения Mn и Zn не зависят от содержания SiO_2 в пробе.

1. Смагунова А.Н. // ЖАХ. – 1997. - Т. 52, № 10. - С. 1022.

2C12

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕСТАТИСТИЧЕСКОГО ПОДХОДА К ОЦЕНКЕ И КОМПЕНСАЦИИ СИСТЕМАТИЧЕСКОЙ ПОГРЕШНОСТИ УЧЕТА БАЗОВОЙ ЛИНИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ Cu(II), Pb(II), Sb(III), Bi(III) МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

С.В. Романенко, С.Л. Ларин, Л.Н. Ларина

Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр Ленина. 30, : larin@anchem.chtd.tpu.ru

Определение тяжелых металлов в объектах окружающей среды методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) осложняется необходимостью определять их низкие концентрации, что неизбежно приводит к низкой точности анализа в связи недостаточной выраженностью аналитических сигналов на фоне остаточного тока. При этом возможно внесение существенной систематической погрешности на этапе обработки и интерпретации аналитических сигналов.

Как правило, наибольшая погрешность вносится при учете базовой линии, так как в методе ИВ отсутствует информация о форме остаточного тока под пиком. Использование нестатистического подхода к оценке систематической погрешности (*Романенко С.В. , Ларин С. Л.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43, № 3. С. 110.**)** позволяет проводить ее оценку при учете базовой линии

Данная методика применена при анализе меди, свинца, сурьмы, висмута методом ИВ на ртутно-пленочном электроде.

Получены зависимости систематической погрешности от относительной высоты аналитических сигналов меди, сурьмы и висмута, оценено среднее значение погрешности и ее доверительный интервал, построены поправочные характеристики для компенсации систематической погрешности.

Проверка эффективности методики осуществлялась методом «введено — найдено» на модельных растворах и на объектах окружающей среды, которыми служили питьевые, природные воды и почвы Томской области.

Показано, что после корректировки результата происходит не только существенное приближение результата к значению введенной концентрации, но и значительное сужение

доверительного интервала (в среднем в 2–3 раза), что говорит о применимости предлагаемой методики при определении достаточно низких концентраций ионов металлов методом ИВ в объектах окружающей среды.

2С13

ПРИМЕНЕНИЕ МАЭС-10 ПРИ СОЗДАНИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Д.Г. Лисиенко, М.А. Домбровская

ГОУ Уральский государственный технический университет-УПИ, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, lisienko@ dpt.ustu.ru

Важным направлением деятельности Российской арбитражной лаборатории испытания материалов ядерной энергетики УГТУ-УПИ является создание ГСО состава для метрологического обеспечения атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭСА) чистых веществ с применением традиционного дугового возбуждения методами фракционной дистилляции и глобульной дуги. Большинство этих ГСО - дисперсные оксиды или металлы, содержащие большой круг аттестуемых элементов в относительно низких концентрациях.

В процессе разработки ГСО методом АЭСА выполняется большой комплекс экспериментальных исследований метрологических характеристик СО. Прежде всего, это изучение степени неоднородности СО, их стабильности, определение состава матричного материала, оценивание параметров градуировочных зависимостей, воспроизводимых с помощью комплектов СО, и ряд других. В этих исследованиях результаты измерений концентрации или аналитических сигналов компонентов служат базой для проведения дальнейших статистических расчетов методами корреляционного, регрессионного, дисперсионного анализа.

Существенное ускорение исследований подобного рода, расширение объема информации и повышение качества получаемых методами АЭСА результатов успешно достигается применением комплекса МАЭС-10 (ВМК «Оптоэлектроника»). Анализатор установлен на спектрографе PGS-2 с генератором UBI-2, что позволяет регистрировать и обрабатывать эмиссионные спектры порошковых проб в широкой спектральной области – от 200 до 800 нм в схеме как однократной, так и двукратной дифракции. Особая ценность программного пакета «АТОМ» состоит в возможности легкого преобразования таблицы анализа в текстовый файл, который затем передается в любые программные средства Microsoft Office, в том числе в электронные таблицы Microsoft Excel, где с данными могут быть совершены практически все необходимые математические, статистические, логические действия, что исключает возможность искажения результатов и возникновения грубых ошибок.

2С14

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИКО-СТАТИСТИЧЕСКОГО МЕТОДА КЛАСТЕРНОГО АНАЛИЗА В ОБРАБОТКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРЕДПРИЯТИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Т.Е. Гареев, Г.Б. Боголюк, Ф.Ф. Хисбуллин, Ф.Х. Кудашева, В.Н. Майстренко

Башкирский государственный университет, 450074, Уфа, Фрунзе 32. KudashevaFH@bsu.bashedu.ru.
НИИ безопасности жизнедеятельности, 450005, Уфа, 8-марта 12/1

Важным условием эколого-аналитического мониторинга является использование экспрессных и чувствительных методов анализа объектов окружающей среды, к которым относятся гибридные методы, такие как GH-MS, LG-MS.

При анализе окружающей среды предприятия приходится контролировать воздух, грунтовые и сточные воды, полупродукты и продукты, выпускаемые этим производством. В результате этого возникает необозримый массив данных, одномерный статистический анализ которых практически невозможен. В связи с этим в настоящей работе для предприятия хлорорганического синтеза использовали метод многомерного анализа - кластерный анализ, что позволяет в объектах окружающей среды обнаружить компактные группировки (кластеры), характеризующиеся схожестью по целому набору разнообразных признаков (профилю описания). Кластерный анализ позволяет судить о различии между кластерами и определить какие признаки вносят наибольший вклад в это различие.

Объектами исследования явились грунтовые воды из наблюдательных скважин, расположенных на территории очистных сооружений предприятия; очищенный сток с БОС, а так же вода с поверхности шламонакопителя предприятия.

Для визуализации результатов кластеризации использовали построение «древа классификации» -графа в двумерной системе координат. Сравнение древа классификации и профилей концентраций экотоксикантов по наблюдательной скважине и др. объектам в течение 3-х кварталов (осень, зима, весна) показало, что наиболее выделяющимся объектом из всей совокупности оказалась наблюдательная скважина, причем самыми спокойными оказались осень и зима. Резкое увеличение концентраций экотоксикантов в грунтовых водах весной связано с гидрологией данного места и весенним таянием снега.

2C15

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА РАСТВОРОВ ИОНОВ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ КОНТРОЛЯ ЯДЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Д.Г. Лисиенко, М.А. Домбровская, М.Д. Лисиенко, С.С. Светлакова

ГОУ Уральский государственный технический университет-УПИ, 620002, г.Екатеринбург, ул.Мира, 19, lisienko@ dpt.ustu.ru

Данная работа посвящена восполнению имевшегося пробела в утвержденных типах государственных стандартных образцов (ГСО) состава растворов ионов металлов, предназначенных для метрологического обеспечения атомно-эмиссионного и масс-спектрального анализа с использованием источников с индуктивно-связанной плазмой - ICP. Аттестация образцов, содержащих ионы Zr(IV), Nb(V), Ta(V), Re(VII) и Ru(IV), выполнена путем передачи размера величин от образцов высшего разряда (стандартных растворов фирмы Merck) при относительной погрешности аттестованных значений не более 1,5%. Растворы, содержащих ионы РЗЭ(III) (Dy, Eu, Sm, Gd, Nd, Pr), Th (IV), U(VI), Hf (IV), аттестованы комбинированным способом с установлением содержания элемента в концентрированном головном растворе аттестованной титриметрической или гравиметрической методикой, а затем расчетом метрологических характеристик СО по процедуре приготовления. Относительная погрешность аттестации в этом случае не превышает 1 %. Во всех случаях обоснован выбор исходных веществ, способов их предварительной подготовки, количественного перевода в раствор, состава фонового раствора, условий фасовки и хранения. Показана необходимость выражения концентрации иона в виде массовой доли (мг/г) и указания плотности раствора. При создании ГСО состава растворов ионов урана кроме традиционно аттестуемого содержания ионов урана (общего) в число метрологических характеристик включено содержание изотопа урана-235.

Выполнено сопоставление разработанных материалов с действующими ГСО состава растворов ионов циркония (IV) и урана (VI), обсуждены связанные с такими исследованиями проблемы.

Обоснована необходимость и проведен обзорный анализ ГСО растворов методом ICP масс-спектрометрии. Оценена стабильность и установлен срок годности экземпляра каждого типа ГСО – 3-5 лет. Рассмотрена и показана возможность повторных выпусков ГСО с аттестацией по процедуре приготовления.

2C16

АТТЕСТАЦИЯ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ МЕТОДОМ БАРИЙМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Л.Н. Баженова, М.А. Ёжикова, И.А. Ковалева, Е.В. Ратникова

Институт органического синтеза УрО РАН, 620219, г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской/Академическая, 20/22, :analysis@uran.ru

Метод основан на сожжении навески органических соединений (ОС) с платиновым катализатором в атмосфере кислорода в замкнутом объеме. Продукты сожжения поглощаются раствором перекиси водорода. Массовую долю (%) серы рассчитывают по объему раствора нитрата бария, пошедшего на титрование сульфат-иона в поглотительном растворе. Этот метод используется в лабораториях элементного анализа ОС в течение многих десятилетий. Традиционно допустимой погрешностью результата измерения счита-

ется разность между теоретическим содержанием серы в ОС и результатом единичного измерения не превышающая ± 0.3% (абс). Однако, для обеспечения единства измерения в широком диапазоне содержаний (от 5 до 50%) серы в ОС необходимо провести метрологическую аттестацию методики КХА. Метрологическая аттестация проведена с помощью активного внутрилабораторного эксперимента по алгоритму методики КХА с использованием СО и индивидуальных ОС. Оценены случайная и систематическая составляющие погрешности результатов измерений по алгоритму методики КХА и установлены нормативы контроля показателей качества результатов КХА. Исследовано 6 ОС, для каждого из них получены выборка из 16 серий по 2 параллельных определения. Подтверждена гипотеза о нормальности распределения выборок полученных результатов. Случайная составляющая погрешности не зависит от содержания серы в ОС. В систематическую погрешность основной вклад вносит неисключенная систематическая погрешность, формирующаяся из погрешностей бюретки и весов, последняя незначима на фоне бюретки. Суммарная погрешность рассчитана, как композиция случайной и систематической Δ = 0.48. Нормативы контроля: сходимости, воспроизводимости и точности соответственно равны: d_2 = 0.45, D = 0. 53, K = 0.48. Методика аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

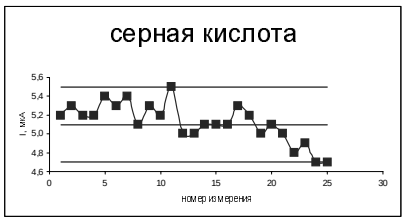
2C17

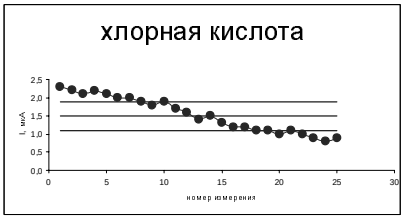
ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ БИАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ С МИКРОПЛАТИНОВЫМ ЭЛЕКТРОДОМ НА ОСНОВЕ КОНТРОЛЬНОЙ КАРТЫ ТЕКУЩИХ ЗНАЧЕНИЙ

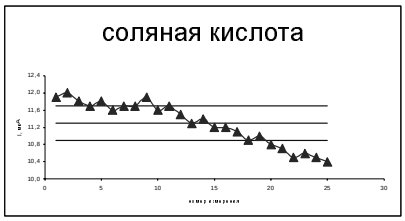
Т.В. Бозина, О.Е. Рувинский

Кубанский государственный технологический университет, 350072 Краснодар, Московская, 2,
bozin@rol.ru

При помощи построения контрольной карты текущих значений процесса измерения аналитического сигнала (ток) изучено снижение чувствительности определений при проведении серии повторных биамперометрических измерений на платиновых микроэлектродах в системе «йод-йодид» с использованием различных фоновых электролитов. Показано, что снижение чувствительности заметно проявляется в случае использования в качестве фона хлорной и соляной кислот. В то же время, проведение биамперометрических измерений в растворе серной кислоты представляет собой, согласно показанным зависимостям, относительно стабильный, статистически регулируемый процесс при проведении порядка 20–25 повторных опытов. При большем числе повторных опытов, в связи с выходом измеряемого сигнала в растворе серной кислоты за пределы нижней контрольной границы процесса и, соответственно, со значительным снижением чувствительности определений (порядка 15% по сравнению с первоначальной), следует производить очистку электродов. Таким образом, статистически обосновано отсутствие необходимости проведения регенерации электродов после проведения каждого единичного измерения, что существенно снижает общее время анализа. Незначительное снижение чувствительности измерений, которое неизбежно происходит от опыта к опыту в указанных условиях, не влияет на правильность получаемых результатов в связи с тем, что для расчета концентрации используется метод стандартной добавки, а два измерения, проведенные одно за другим, имеют расхождение в сигнале не более 1–3%. Особенности проведения биамперометрических измерений в хлорной и соляной кислотах требуют дальнейшего исследования.







2С18

РАЗРАБОТКА И АТТЕСТАЦИЯ МЕТОДИКИ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ Ru, Pd И Pt В СОЕДИНЕНИЯХ И СПЛАВАХ

А.В. Андреев*, Е.Г. Хомутова**, Н.В. Михеева **

**ФГУП Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности, "ГИРЕДМЕТ", Москва, Б. Толмачевский пер. 5.*

***Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, 117571 Москва, пр.Вернадского, 86, Khomutova@mail.ru*

Нейтронно-активационный метод анализа с использованием нейтронного генератора является одним из перспективных методов определения макросодержаний элементов. Метод неразрушающий, экспрессный, представительный (масса анализируемых проб $n \cdot 10^{-2}$ - $n \cdot 10$ г) и прецизионный [1] .

Разработка, метрологическое исследование и подготовка к аттестации методики нейтронно-активационного контроля качества материалов с большими содержаниями платиновых металлов: сплавов, технологических материалов и соединений, является актуальной задачей.

В соответствии с требованиями нормативных документов [2] выполнено метрологическое исследование методики на образцах реальных материалов, содержащих большие количества Ru, Pd и Pt. Показатели точности, правильности и прецизионности методики оценены с помощью набора АС Опорные значения содержаний получены эмиссионно-спектральным методом с индуктивно связанной плазмой. Составлен отчет о метрологической аттестации методики. Методика может применяться для аналитического контроля материалов, содержащих большие количества платиновых металлов.

1. Andreev A.V. , Makarov S.A. Analysis of multicomponent systems by fast neutron activation. "Czechoslovak Journal of Physics", 1999, v. 49, Suppl. S1, p. 377-384.

2. ГОСТ Р ИСО 5725-2002 "Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений". М., Изд-во Госстандарт, Россия, 2002.

2С19

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ АНАЛИЗАТОРОВ СОСТАВА ВОДЫ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

А.Г. Шматко, Л.А. Годон, В.С. Гурский, А.В. Надеев, Ю.А. Олейникова, Н.В. Савинова, И.В. Тимченко

ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г. Сосновый Бор, Ленинградская обл., Россия, sheriff@niti.ru

Для корректного установления точностных и динамических характеристик автоматических анализаторов online, предназначенных для контроля примесей растворенных солей, хлорид-ионов и кислорода в технологических средах энергетических установок, использован метод приготовления в непрерывном потоке калибровочных растворов с заданными характеристиками погрешности в концентрационных диапазонах, соответствующих нормированным пределам содержания указанных примесей. Метод заключается в смешении двух потоков со стабилизированными гидравлическими параметрами: один поток представляет собой глубоко очищенную воду, в которой остаточное содержание примесей определено с помощью аттестованных МВИ и стандартизованных средств измерений, другой - исходный раствор с нормированным содержанием поверочного компонента, приготовленный объемно-весовым методом. Состав калибровочного раствора рассчитывается по известному соотношению расходов глубоко очищенной воды и исходного раствора, задание и стабилизация расходов обеспечивается специальным оборудованием, а измерение осуществляется объемным методом при помощи стандартизованных СИ. Использование данного метода приготовления калибровочных растворов позволяет проводить исследование метрологических характеристик, а также поверку анализаторов online со стандартизацией их относительной погрешности на уровне 1 – 5 % в диапазоне концентраций определяемого компонента 20-200 ppb. При этом реализуется возможность длительного поддержания постоянного состава раствора на входе в анализатор, а также ступенчатых изменений концентрации для исследования динамических характеристик.

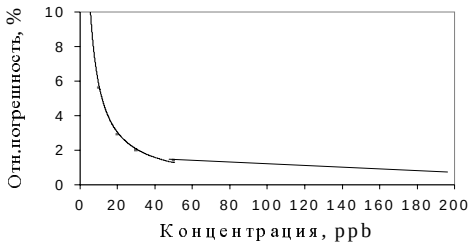


Рис. 1. Погрешность приготовления растворов в потоке

Сертификат Госстандарта РФ об утверждении типа средств измерений военного назначения № 16066 зарегистрирован в Государственном реестре.

2C20

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ РАЗРАБОТКЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА АЭРОЗОЛЕЙ НА ФИЛЬТРЕ

А.Н. Смагунова, Е.Н. Коржова, О.В. Кузнецова, В.А. Козлов

Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, ул. К.Маркса, 1, rfa@chem.isu.ru

Разработана технология изготовления синтетических стандартных образцов (СО) состава воздушных аэрозолей, собранных на фильтр, представляющих тонкие органические пленки, содержащие порошковый носитель аттестуемых элементов. Определение аттестуемой характеристики (μ) СО и ее погрешности Δ_0 с помощью методов, рекомендуемых нормативной документацией, невозможно. Метод, основанный на сопоставлении аналитических сигналов, измеренных от создаваемого СО и существующего, не применим из-за отсутствия последних. Межлабораторная аттестация СО не может быть использована, так как при анализе используется весь материал экземпляра СО. При расчете величины μ по процедуре приготовления получили погрешности аттестации, достигающие 15% (относительное стандартное отклонение) вследствие нестабильности экземпляров СО по толщине пленки и неравномерности распределения в ней порошкового носителя.

Предложен способ аттестации подобных образцов, основанный на определении индивидуальных значений μ и Δ_0 для каждого экземпляра СО. С этой целью для каждого j-того из n-экземпляров СО аэрозолей, вырезанных из пленок одинакового химического состава согласно процедуре приготовления, измеряется масса (m_j) и интенсивность (I_{ji}) линии рентгеновского спектра элемента i. По этим данным устанавливается линейная зависимость

$$I_{ji} = a_i + b_i \cdot m_i \qquad (1)$$

где a_i и b_i – постоянные коэффициенты. Рассчитывается остаточная дисперсия S_0^2, характеризующая отклонение (d_j) экспериментальных точек от теоретической прямой. Экземпляры СО, для которых $d_j \geq 3S_0$, считаются браком и исключаются из числа аттестуемых.

С помощью выражения (1) корректируется содержание p_{0i} элемента i, установленное по процедуре приготовления. Погрешность Δ_0 аттестации также рассчитывается с использованием стандартного отклонения S_0.

2C21

УЛУЧШЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПОСЛЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПРОБ В МЕМБРАННОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЁРЕ

Д.О. Перевезенцева, Н.Н. Чернышова, Л.Д. Свинцова

Томский политехнический университет, 634050, Томск, Ленина 30, : dop@anchem.chtd.tpu.ru

Ранее предложен способ предварительной электрохимической обработки (ПЭХО) пробы в анодной камере проточного мембранного электролизёра для определения токсичных металлов в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА) [Свинцова Л.Д. и др.// Заводск. лаборатория. Диагностика материалов.- 2001, № 11]. Показано улучшение метрологических характеристик, таких как воспроизводимость анодных пиков Cu, Cd, Pb, чувствительность определения этих элементов, восстановление линейности градуировочных характеристик элементов в присутствии органических веществ в растворах после ПЭХО, сокращение времени анализа за счёт отсутствия операций удаления, разрушения, маскирования мешающих определению металлов комплексообразующих и

адсорбирующихся на поверхности ртутного электрода органических веществ.

Нами также показано что повышаются воспроизводимость катодных пиков кадмия в прямой катодной вольтамперометрии и воспроизводимость его градуировочных графиков после ПЭХО фонового 0,1 М KCI электролита. Однако, в отличие от ИВА, в прямой катодной вольтамперометрии коэффициент чувствительности определения кадмия в растворах после ПЭХО уменьшается. Полученная двумя методами совокупность экспериментальных данных позволила составить алгоритм установления причинно – следственных связей влияния ПЭХО пробы на воспроизводимость аналитических сигналов в вольтамперометрии. Повышение воспроизводимости в ПЭХО пробах может быть связано либо с большей воспроизводимостью активной площади поверхности индикаторного ртутно-пленочного электрода, либо с изменением строения двойного электрического слоя в ПЭХО фоновых электролитах, например, с его более упорядоченной и устойчивой во времени структурой. Последняя гипотеза требует проведения дополнительных исследований.

2C22

РАСШИРЕНИЕ КРУГА АТТЕСТОВАННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ СОСТАВА ТРАППА (СТ-2) И ГАББРО ЭССЕКСИТОВОГО (СГД-2) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАННЫХ ИСП-МС АНАЛИЗА

Л.Л. Петров, И.Н. Мысовская, Е.А. Анчутина, Н.Н. Пахомова, Е.В. Смирнова

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул.Фаворского 1а, lpetrov@igc.irk.ru

Стандартные образцы (СО) состава траппа СТ-2 и габбро эссекситового СГД-2 разрабатывались уже более 15 лет назад. На экспертизу в органы Госстандарта подано и утверждено в качестве аттестованных 35 элементов для образца СО СТ-2 и 40 элементов для СО СГД-2.

Группу неаттестованных элементов составили элементы, аналитика которых была развита недостаточно в те годы (ряд редкоземельных элементов: Nd, Tb, Dy, Pr, Gd, Ho, Er, Tm, элементы Ta, Hf, Cs), а также элементы, которые довольно трудно аттестуются и сейчас (Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Se, Te, Tl, W).

С появлением методов анализа, оснащенных источниками возбуждения и ионизации с индуктивно-связанной плазмой, значительно успешнее осуществляется определение редкоземельных элементов, да и для ряда других (Ta, Hf, Cs, Pb, Mo) удалось получить объем информации, необходимый для нахождения аттестованных характеристик. В результате исследований количество аттестованных элементов возросло для образца траппа СТ-2 на 8 элементов, для образца габбро эссекситового на 6 элементов. Для ряда РЗЭ (Ho, Pr, Tm, Er, Dy) удалось перевести информационные оценки в ранг ориентировочных. Данные представлены на экспертизу в органы Госстандарта.

Наряду с достоинствами методов ИСП-МС и ИСП-АЭС в докладе рассматриваются и характерные для них недостатки.

2C23

ОСОБЕННОСТИ ВНЕДРЕНИЯ ГОСТ Р ИСО 5725 В ПРАКТИКУ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Г.Б. Слепченко, Н.П. Пикула

Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30, ТПУ, ХТФ, НИЛ микропримесей, Тел./факс: (3822) 563-860, 563-572, microlab@tpu.ru

Введение в действие серии стандартов ГОСТ Р ИСО 5725-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений» потребовало существенного изменения не только в терминологии аналитического контроля, но и в методологии проведения измерений как для разработчиков методик анализа, так и для пользователей этих методик.

Терминологические изменения касаются понятий «точность», «правильность», «прецизионность», которые рассматриваются теперь раздельно для «методик выполнения измерений», т.е. для методов, и для «результатов измерений», получаемых в конкретной лаборатории. Методологические изменения конкретизируются МИ 2335-2003 «Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

При вольтамперометрическом контроле при использовании компьютеризированных ана-

лизаторов с встроенными тремя электрохимическими датчиками мы, как разработчики методик, предлагаем два алгоритма оценивания приемлемости результатов анализа для выбора самой лабораторией более удобного для нее.

Рекомендуемые нами алгоритмы оперативного контроля используются как с рабочими, так и с контрольными образцами. Рекомендуется контроль повторяемости, контроль промежуточной прецизионности и контроль точности. Последний реализуется в различных вариантах (с образцами для контроля, метод добавок, с другой методикой). Контроль стабильности результатов с использованием карт Шухарта рекомендуется проводить на однородных стабильных пробах.

В настоящее время с учетом этих новых требований проведена аттестация более 20 переработанных вольтамперометрических методик анализа, из которых 7 включены в Федеральный Реестр аттестованных методик выполнения измерений, применяемых в сфере распространения Закона РФ «Об обеспечении единства измерений».

2C24

СИСТЕМАТИЧЕСКИЕ ПОГРЕШНОСТИ ЛОКАЛЬНО-РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ

В.И. Васильева, В.А. Шапошник

Воронежский государственный университет, 394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1, ВГУ;
sh@sh.vrn.ru

Метод лазерной интерферометрии является практически единственным информативным методом измерения концентрационных полей газов и растворов на границе с конденсированными телами, получившим особое распространение в электрохимии электродных и мембранных процессов [Васильева В.И., Шапошник В.А. Электрохимия. 2002. № 8. С. 949-955]. При использовании линейной части градуировочных графиков в области концентраций до 0.1 М могут быть измерены локальные концентрации и рассчитаны по уравнениям Крамера, в которых локальные концентрации C_i функционально связаны с величиной измеряемого относительного сдвига интерференционной полосы S уравнениями, аналогичными уравнениям закона светопоглощения

$$S_k = l \sum_{k=1}^{n} \gamma_{ik} C_k ,$$

где l - толщина кюветы, а γ_{ik} - коэффициенты, характеризующие парциальную чувствительность определения при заданной величине длины волны лазерного монохроматического источника света. При локальном анализе раствора одного вещества интерференционная полоса представляет собой концентрационный профиль вдоль одной из координат (x), масштаб которого устанавливается градуировкой.

В то же время установлено искривление полосы по ортогональной координате (y), которое возникает при отклонении лучей в сторону оптически более плотной среды и дает систематическую погрешность измерения первого рода. Для ее расчета мы применяли уравнение

$$\Delta S_1 = \frac{n_o \lambda l}{12 b^2},$$

в котором n_o - показатель преломления исходного, однородного раствора, λ - длина волны, b - ширина интерференционной полосы.

Источником инструментальной систематической погрешности также являются погрешности, обусловленные необходимостью локальной фокусировки интерферометра, для устранения которой требуется серия измерений. Изучены систематические погрешности второго рода, обусловленные угловыми отклонениями, и найден способ коррекции измеряемых величин.

2C25

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ АНАЛИЗА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФА

В.Д. Тихова*, В.П. Фадеева*, М.М. Шакиров*, Н.В. Юдина**

** Новосибирский институт органической химии им.Н. Н.Ворожцова СО РАН*
*** Институт химии нефти СО РАН (Томск)*
tikhova@nioch.nsc.ru

Целью работы является оценка метрологических характеристик таких методов исследо-

вания гуминовых кислот, как элементный CHN анализ, термический анализ, фрагментный анализ с использованием спектроскопии ЯМР ^{13}C.

Для исследований использован торф низинный Таганского месторождения Томской области с высокой степенью разложения (R = 30%) и зольностью (25.5%), древесного ботанического состава.

Проведен анализ одного из образцов ГК низинного торфа всеми вышеупомянутыми методами для оценки сходимости, воспроизводимости и погрешности в ходе самого анализа. Получены доверительные интервалы, в которых изменяются параметры образца ГК при анализе его различными методами, а именно: при анализе элементного состава - %C±0.32, %H±0.11, %N±0.11 ;при термогравиметрическом анализе - потеря массы в интервале 20-400^{0}C ± 1.1 мг, 400-700^{0}C ±1.4 мг; при анализе фрагментного состава (по данным ЯМР ^{13}C) - %C(карбоксильный) ±0.9, %C(ароматический) ±0.7, %C(полисахаридный) ±0.5, %C(алифатический) ±1.4.

При анализе пяти образцов ГК, выделенных из низинного торфа параллельно по стандартной методике, выполнена оценка воспроизводимости состава ГК при одинаковых условиях выделения.

Определены доверительные интервалы (P=0.95, m=5), в которых изменяются параметры элементного и фрагментного состава ГК, если они выделены одним и тем же методом, а именно:

при анализе элементного состава - %C±1.4, %H±0.6, %N±0.1

при анализе фрагментного состава (по данным ЯМР ^{13}C) -%C(карбоксильный) ± 2.8, %C(ароматический) ± 3.3, %C(полисахаридный) ± 1.7, %C(алифатический) ± 2.5

Полученные данные позволяют оценивать достоверность различий между гуминовыми кислотами, при выделении которых использовались некоторые отклонения от стандартной методики, а также между гуминовыми кислотами различного генезиса.

2C26

НЕКОТОРЫЕ ПОДХОДЫ К КОМПЬЮТЕРНОМУ МОДЕЛИРОВАНИЮ РЕАКТАНТОВ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ АНИЛИНА

Н.Н. Гусакова**, Р.К. Чернова*,
С.К. Сударушкин*

[1]Саратовский государственный университет им.Н. Г.Чернышевского, 410600,Саратов, ул. Астраханская, 83, корпус 1
[2]ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ им.Н. И.Вавилова», 410600,Саратов, Театральная пл. 1,
sintetik@ssau.saratov.ru

Современное состояние аналитической химии предполагает широкое использование методов квантовой химии для трактовки механизмов аналитических реакций.

В настоящей работе приведены результаты одного из возможных вариантов молекулярного моделирования компонентов аналитической реакции конденсации замещенных анилина (ЗА) с ароматическими альдегидами (АА), с целью прогнозирования выбора наиболее эффективных сочетаний реактантов. Квантово-химические расчеты проведены по комплексу программ LEV в лаборатории молекулярного моделирования и спектроскопии ГЕОХИ РАН им. Н.И. Вернадского. Рассчитаны пространственное и электронное строение, распределение молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) более 30 ЗА и 5 ароматических альдегидов. Установлено, что введение заместителей приводит к изменению геометрии функционально-аналитической группы (ФАГ) анилина, что выражается в трех эффектах: увеличении угла между атомами водорода в ФАГ, приближении атомов водорода к плоскости бензольного кольца и колебаниях атома азота ФАГ относительно этой плоскости. Можно полагать, что именно суммирование этих эффектов приводит к изменению степени сопряжения неподеленной пары атома азота с π-системой бензольного кольца

Показано, что введение заместителей в молекулу анилина отражается на распределении МЭСП вокруг молекул, это дает основание прогнозировать изменение каналов сближения молекул ЗА с компонентами аналитических реакций.

Проведенное моделирование ароматических альдегидов свидетельствует о обязательном наличии двух групп: диметиламино- и ви-

нильной в молекуле бензальдегида для улучшения аналитических эффектов реакции конденсации.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 04-03-33077.

2C27

АЛГОРИТМ АВТОМАТИЧЕСКОГО ПОСТРОЕНИЯ БАЗОВОЙ ЛИНИИ

А.С. Коротков

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва, ул. Косыгина 19, olan@geokhi.ru

При автоматической обработке спектральных кривых разной природы и при отсутствии априорной информации о форме кривой и расположении фоновых участков базовая линия может быть построена неверно. Задача обычно осложняется тем, что экспериментальная кривая в фоновой части искажена как случайным шумом, так и паразитными сигналами сложной формы.

Для определения уровня горизонтальной базовой линии предлагается следующий алгоритм. Ось ординат разбивается на отрезки, точки экспериментальной кривой проецируются на ось ординат, и строится гистограмма распределения точек кривой по оси ординат (вертикальная гистограмма). Затем ищется оптимальное объединение соседних отрезков гистограммы, т.е. такое объединение отрезков, на котором максимизируется функция

$$F_\gamma(i,n) = (n\Delta)^{-\gamma}\sum_{j=1}^{n} g_{i+j-1},$$

где i – начало объединенного отрезка, n – число отрезков гистограммы в нем, Δ- длина элементарного отрезка гистограммы, $n\Delta$- длина объединенного отрезка, g_j - число точек в j-ом отрезке гистограммы, γ - параметр алгоритма. В случае базовой линии, искаженной нормально распределенным шумом, и $\gamma = 0.377392$, оптимальное объединение отрезков включит в себя ~90% точек базовой линии. Если базовая линия искажена синусоидой, то оптимальное объединение отрезков включит в себя все точки базовой линии при $\gamma < 0.5$.

Для наклонной базовой линии предлагается следующий алгоритм. Точки экспериментальной кривой проецируются на ось ординат не перпендикулярно, а под углом A. Для оптимального объединения отрезков (полученного по описанному выше алгоритму) подсчитывается дисперсия входящих в него точек. Если выбранный угол A совпадает с реальным наклоном базовой линии, дисперсия будет минимальной. Выбрав в качестве целевой функции h(A) отношение числа точек в оптимальном объединении отрезков к дисперсии этого объединения, можно свести задачу построения наклонной базовой линии к нахождению максимума функции h(A).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-32876).

2C28

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ НЕКОТОРЫХ ПРОЦЕДУР СГЛАЖИВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ КРИВЫХ

С.В. Романенко, С.Л. Ларин, П.В. Бушмакин

Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина. 30, bushmakin@ngs.ru

Одной из общих этапов обработки аналитической информации является сглаживание аналитических откликов. В настоящее время, в связи с широким использованием компьютеризированных аналитических приборов и переходом от схемотехнических фильтров для подавления шумов к различным программным реализациям методов сглаживания (**МС**) аналитических сигналов (**АС**), актуальным является оценка эффективности таких МС, анализ вносимых ими искажений в полезный сигнал, выбор оптимальных параметров МС с целью минимизации вносимых искажений в исходный сигнал.

Для оценки эффективности МС прежде всего необходимо выделить наиболее важные их свойства. Наиболее важными свойствами являются эффективность подавления различных частот — частотная характеристика (ЧХ), а также степень и характер искажений, вносимых в исходный сигнал.

Исходя из этого, разработана методика оценки МС сигналов имеющих форму пика. Проведена оценка с единых позиций наиболее распространенных ядерных МС — бегущего среднего, взвешенного среднего, полиномиального сглаживания второй степени Савицкого — Голая. Показано, что рассмотренные МС имеют те или иные достоинства и недос-

татки. Выяснено, что вышеприведенные МС вносят характерные для них искажения (зависящие от вида ядра) в исходный сигнал, вследствие чего актуально создание МС с «идеальным» по отношению к конкретному АС ядром.

Опробованы пути выбора оптимального ядра для сглаживания аналитических откликов, получаемых в рамках метода инверсионной вольтамперометрии. Кроме создания «идеального» ядра оптимизировались другие параметры сглаживания (ширина окна МС и количество проходов). Отмечено, что оптимальные параметры могут быть индивидуальны для каждой серии экспериментальных кривых. Выработаны критерии для оценки оптимальных параметров МС в тех или иных случаях.

Секция 3.
Пробоотбор и пробоподготовка

Устные доклады

Заседание 1. Пробоотбор и пробоподготовка при анализе экологических объектов

3У1

МЕТОДЫ ОПТИМАЛЬНОГО ПРОБООТБОРА, СХЕМЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И МОДЕЛИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ АЭРОЗОЛЬНЫХ ПРИМЕСЕЙ В МОНИТОРИНГЕ АНТРОПОГЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ

В.В. Коковкин[*], В.Ф. Рапута[**], О.В. Шуваева[*], С.В. Морозов[***], Н.Ф. Бейзель[*]

[*] *ИНХ СО РАН, Новосибирск, 630090, просп. Акад. Лаврентьева, 3, basil@che.nsk.su*

[**] *ИВМиМГ СО РАН, Новосибирск, 630090, просп. Акад. Лаврентьева, 6, raputa@sscc.ru*

[***] *НИОХ СО РАН, Новосибирск, 630090, просп. Акад. Лаврентьева, 7, rvv@nioch.nsc.ru*

Влияние антропогенных источников на окружающую среду (ОС), в т.ч. воздух, снежный, почвенный и растительный покровы является многомерным. Оно определяется составом выбросов и их мощностью и проявляется в пространственно-временном изменении состава вмещающих их сред. Используя методологию планирования эксперимента на основе развитых в работе моделей распространения примесей от точечных, линейных и площадных источников, разработаны схемы отбора проб. Показано, что, используя ограниченное число проб, отобранных по специальному маршруту, можно восстановить картину загрязнения территории по уровням для каждого вида примеси, оценить общий выброс и по отдельному компоненту, и по их сумме, не располагая детальной информацией о характеристиках выбросов источника.

Список определяемых компонентов зависит от возможностей используемых методов анализа и объекта ОС. В пробах, отобранных из воздуха, определяли летучие углеводороды методом хромато-масс-спектрометрии, в снежных и почвенных пробах - неорганические и органические макро- и микрокомпоненты методами ААС, АЭС, потенциометрии и др.

Приводятся и обсуждаются данные для целого ряда источников топливно-энергетического комплекса (угольные ТЭС, ТЭЦ и котельные), автомагистралей, промпредприятиий, нефтегазовых факелов, региональные выносы от городских территорий и промышленных площадок (г.г. Новосибирск, Искитим и др.). Найдены новые закономерности, имеющие не только научную, но и социальную значимость. Работа выполнена при частичной поддержке грантом РФФИ 03-05-96826.

3У2

НОВЫЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ МИКРОТВЕРДОФАЗНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭКОТОКСИКАНТОВ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Е.Д. Макаров[*], В.Г. Березкин[**], И.Г. Зенкевич[*], Б.В. Столяров[*]

[*] *Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет. 198504, СПб, Петродворец, Университетский проспект 26; edmakarov@yandex.ru*

[**] *Институт нефтехимического синтеза А.В. Топчиева РАН 119991, Москва, Ленинский проспект 29; berezkin@ips.ac.ru*

Цель работы – создание универсальных устройств нового типа для концентрирования экотоксикантов. Устройства должны удовлетворять следующим критериям: функционировать на принципах твердофазной микроэкстракции, исключать стадию криофокусирования при термодесорбции, отличаться от известных ранее по простоте и дешевизне конструкций, позволять значительно расширить ассортимент сорбентов, а также предусматривать возможность варьирования их количества.

Предложены и разработаны новые сорбционные устройства для концентрирования примесей с целью исключения стадии криофокусирования и, тем самым, оптимизации всего процесса подготовки проб перед газохроматографическим анализом. Три типа предложенных устройств – игольчатый, цилиндрический и плоский – различаются по сорбционной емкости и, следовательно, характеризуются разным «соотношением» режимов полного улав-

ливания, что необходимо учитывать при их эксплуатации. Устройства применимы для газовых матриц, для определения следов органических соединений в водных растворах в сочетании как с последующей термодесорбцией, так и с элюированием растворителями.

ЗУ3

СОВРЕМЕННОЕ РОССИЙСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОТБОРА ПРОБ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ КОНТРОЛЕ ВОЗДУХА

О.М. Хоботова*, Е.К. Прохорова**

** ЗАО «ХИМКО»,*
*** АНО НИИ проблем охраны труда, г. Москва*

Создание отечественной системы по оценке соответствия продуктов, процессов, технологий, а также средств и методов контроля общепризнанным требованиям качества и надежности является своевременным и актуальным. Это обеспечивает проведение единой государственной политики, в частности, в области санитарно-гигиенического контроля и экологического надзора за загрязнением вредными веществами производственного и атмосферного воздуха, промышленных выбросов.

В целях повышения уровня и качества измерений концентраций вредных веществ, признания этих результатов европейскими и международными организациями в последнее время внесены изменения в нормативные документы, регламентирующие контроль вредных веществ в воздухе. Положения новых стандартов придают особую значимость этапу отбора проб.

В настоящее время имеется ряд серийно выпускаемых устройств отбора проб, включенных в Государственный реестр средств измерений.

ЗУ4

ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТОВ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПРОБООТБОРЕ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

Ю.Е. Долгова, Т.С. Папина

Институт водных и экологических проблем СО РАН 656038, г. Барнаул, ул. Молодежная, 1;
dolgova@iwep.ab.ru

Аналитическая процедура определения содержаний элементов в водах различного состава включает в себя несколько последовательных стадий: отбор пробы, консервацию, транспортировку, пробоподготовку, инструментальный анализ, обработку и интерпретацию полученных результатов. Отбор пробы воды следует рассматривать как стадию, в значительной степени определяющую правильность последующего анализа.

Для определения содержания растворенных форм металлов, как правило, отбирается не менее 1 л пробы воды. Отобранные пробы необходимо консервировать на месте отбора, а затем в течение короткого промежутка времени (не более 5-7 суток) проводить анализ. Часто бывает, что доставка пробы до стационарной аналитической лаборатории требует намного большего времени – до нескольких недель.

Мы разрабатываем методику отбора растворенных форм тяжелых ме-

Табл. к докладу ЗУ3

Организация, № Гос. реестра СИ	Тип аспиратора	Диапазон измерения, дм³/мин	Число каналов	Питание, В
ЗАО «ХИМКО» № 14531-97 (г. Москва)	ПУ-3Э/220	80-400	5	220
	ПУ-3Э/12	40-200	5	12 (внеш. акк.)
	ПУ-4Э	0,2-2,0	2	
		2,0-20	2	220/12
	ПУ-2Э	0,5-5,0;	2	220/12
	ПУ-4Эп	2,0-20,0	4	220/12
	ПУ-1Эп	0,2;0,2;0,3;	1	220/12
	ПУ-2П	0,3;	1	от сети сжатого воздуха
		0,1-1,5		
		0,5-5,0; 2,0-20,0		
ЗАО «ОПТЭК» № 18860-99 (г. С-Петербург)	ОП-442 ТЦ	0,2-1,0	2	220/12
		5,0-20,0	2	
	ОП-824 ТЦ	0,2-1,0	4	220/12
		1,0-5,0	4	
	ОП-431 ТЦ	0,2-1,0	1	
		1,0-5,0	2	220/50 Гц
		5,0-20,0	1	
	ОП-412	1,0-5,0	2	
		0,2-1,0	2	220/50 Гц
	ОП-280 ТЦ	20,0-40,0	2	220/50 Гц
	ОП-221 ТЦ	0,2-1,0	1	
		5,0-20,0	1	220/12
ОАО НИКИ медиц. лабор. техники № 8863-2000 (г. С-Петербург)	АВА-3-180-01А	60-100	3	12 (внеш. акк.)
	АВА-3-240-01С	80-120	3	220/50 Гц
НПП «ЭЛЕКОМ» № 17313-98 (г. Киев)	"Тайфун" Р-100	10-100	1	187-242/50 Гц 27-30

таллов с использованием волокнистых сорбентов. Небольшая навеска сорбента позволяет сконцентрировать на себе растворенные формы металлов из большого объема воды, а затем удерживать их без изменения в течение длительного времени. В настоящее время проводятся опыты с волокнистыми сорбентами марки Полиоргс. На основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что эти сорбенты весьма перспективны для концентрирования металлов при пробоотборе.

В дальнейшем нами предполагается продолжить изучение условий оптимальной групповой сорбции металлов (Cd, Cu, Pb, Zn, Co, Ni) из природных вод на сорбентах для улучшения качества пробоотбора и изучение времени удерживания сорбированных металлов.

Настоящая работа актуальна при выяснении новых возможностей для отбора растворенные форм металлов и их надежного хранения до анализа, что представляет интерес для аналитической химии. Практическая значимость предлагаемой темы состоит в том, что использование сорбентов позволит существенно сократить объем отбираемых на анализ проб воды и улучшить пределы обнаружения металлов.

ЗУ5

ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Л.П. Экспериандова, И.Б. Щербаков

НТК Институт монокристаллов Национальной АН Украины, просп. Ленина, 60, Харьков, 61001, Украина, eksperiand@isc.kharkov.com

Сточные воды производства монокристаллов характеризуются высокой степенью минерализации и содержат большое число микропримесей. Важным этапом подготовки таких проб к анализу является предварительное концентрирование микрокомпонентов. Направленная кристаллизация (НК) водных растворов выгодно отличается от других способов аналитического концентрирования примесей. При НК высокоминерализованной воды максимально возможная концентрация соли-макрокомпонента соответствует составу эвтектики «лед-соль». В данной работе изучались закономерности распределения микропримесей в процессе НК водных растворов солей доэвтектического и эвтектического состава.

Направленную кристаллизацию проводили, начиная с затравки, по методу Бриджмена-Стокбаргера. Ранее показано, что при НК водных растворов значения характеристического коэффициента распределения k_L практически не зависят от природы примесей. Поэтому в качестве модельной микропримеси выбран краситель арсеназо-1, позволяющий визуализировать процесс НК. Изучались водные растворы CsI, NaCl и KNO_3 разной концентрации, содержащие краситель. Показано, что на значения k_L влияет как концентрация соли-макрокомпонента, так и скорость кристаллизации. Определен вид указанных зависимостей. В частности, установлено резкое линейное возрастание k_L по мере увеличения концентрации макрокомпонента (с 0,125% до 1%). Дальнейшее увеличение концентрации соли, вплоть до эвтектической, не вызывает существенного изменения k_L при кристаллизации растворов NaCl и KNO_3, тогда как в случае раствора CsI кривая имеет максимум при концентрации соли около 9%. Полученные закономерности объяснены с учетом особенностей кристаллизации льда.

Найденные особенности НК высокоминерализованной воды позволили выбрать оптимальные условия предварительного концентрирования примесей, выступающих при производстве монокристаллов в роли основы или легирующих добавок, перед их последующим определением в сточных водах.

ЗУ6

ПРОБОПОДГОТОВКА ВЫСОКОЧИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

И.Д. Ковалев, В.Г. Пименов, А.М. Потапов

Институт химии высокочистых веществ РАН, 603950, г. Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49 pim@ihps.nnov.ru

Работа посвящена пробоподготовке высокочистого кремния, включающей очистку

поверхности анализируемой пробы, концентрирование примесей на поверхности и оценке возможностей лазерной масс-спектрометрии (ЛМС) в качестве аналитического окончания.

Для очистки от загрязнений пробу Si (диск диаметром ~ 20 мм, толщиной 3÷4 мм) травили в смеси HNO_3 и HF, промывали бидистиллированной водой, обрабатывали парами воды и высушивали под ИК-лампой. Пробу закрывали маской из фторопласта, оставляя открытой площадку 1,5×1,5 см, и помещали в верхнюю часть автоклава, в нижнюю часть загружали реагент (XeF_2 или смесь HNO_3 и HF). Автоклав выдерживали при температуре 200 – 220 °С в течение 4-х часов. При этом происходила отгонка основы с открытой площадки глубиной ~ 2 мм. Нелетучие примеси концентрировались на поверхности образующегося углубления. Масса отогнанного Si составляла около 1 г. Далее пробу устанавливали в ионный источник ЛМС ЭМАЛ-2 и проводили анализ поверхностного слоя вытравленного углубления в режиме сплошного сканирования лазерным излучением. Поправка контрольного опыта по распространенным примесям (Al, Fe, Cu) не превышала 10^{-10} – 10^{-12} г. Правильность методики проверяли методом "введено-найдено". Предел обнаружения нелетучих примесей, оцененный по 3s-критерию для контрольного опыта, составил 10^{-8} – 10^{-10} %.

Такая пробоподготовка в сочетании с ЛМС имеет следующие преимущества: отгонка матрицы сопровождается эффективной очисткой реагентов и происходит в замкнутом объеме, коллектором служит оставшаяся часть пробы, лазерный пробоотбор не вносит загрязнений, дополнительные реагенты на стадии аналитического окончания отсутствуют. Предлагаемая пробоподготовка может быть использована в сочетании с методами послойного анализа, напр., [Шелпакова И.Р. , Юделевич И.Г. , Аюпов Б.М. Послойный анализ материалов электронной техники. Новосибирск: Наука, 1984. 181 с.].

Заседание 2. Микроволновая подготовка, сорбенты, мицеллярные среды

ЗУ7

МИКРОВОЛНОВАЯ ПОДГОТОВКА ПРОБ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ КОМПОНЕНТОВ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

И.В. Кубракова

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991 Москва, ул.Косыгина, 19, kubrakova@geokhi.ru

Пробоподготовка приобрела решающее значение при создании комбинированных схем анализа как средство получения определяемых компонентов в форме, удобной для проведения измерений инструментальными методами. Одним из наиболее перспективных способов воздействия на физико-химические процессы, лежащие в основе подготовки проб к анализу, является использование микроволнового излучения (МВИ). В докладе рассмотрены особенности и принципы выбора условий воздействия МВИ на реакционные системы в зависимости от диэлектрических характеристик входящих в них компонентов, способы и приемы выполнения аналитических операций с использованием МВИ, возможности аналитического оборудования, вопросы сочетания микроволновой подготовки с методами инструментального определения компонентов. Приведены примеры применения МВИ для интенсификации отдельных операций и разработки схем анализа сложных объектов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №03-03-32923).

ЗУ8

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ПРОБОПОДГОТОВКИ К КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Е.С. Торопченова, Н.А. Езерская, И.Н. Киселева

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31

Воздействие микроволнового (МВ) излучения существенно ускоряет реакции в растворах кинетически инертных комплексов металлов платиновой группы (МПГ). МВ-пробоподготовка весьма перспективна для получения комплексов-деполяризаторов (К-Д), используемых для определения макросодержаний МПГ с помощью потенциостатической кулонометрии (ПК) – высокоточного, безэталонного метода. К-Д и редокс-процессы с участием МПГ известны для всех металлов (кроме Os). Однако получение К-Д в сложных системах, в том числе в природных и технологических продуктах, требует большой затраты времени. В настоящей работе МВ-пробоподготовка применена для ускорения реакций нескольких типов:

1. Внутрисферное замещение лигандов

$$Ir(NO_2)_6^{2-} \xrightarrow{Cl^- + H_2O} + HCl \rightarrow IrCl_5(NO_2)^{2-}$$

2. Комплексообразование через промежуточное осаждение гидроксидов МПГ

а)

$$Ir_3(\mu_3 - O)(\mu - SO_4)_6(SO_4)_3 \xrightarrow{OH^-} IrO_2 \cdot nH_2O \xrightarrow{HCl} IrCl_6^{2-}$$

б) $$"Ru(OH)Cl_3" \xrightarrow{OH^-} RuO_2 \cdot nH_2O \xrightarrow{HCl+HCOOH} Ru(CO)Cl_5^{2-}$$

3. Внутрисферное замещение лигандов, сопровождающееся изменением степени полимеризации комплекса

а) $$Ru_2^{IV}(O)Cl_{10}^{4-} \xrightarrow{HCl+HCOOH} 2Ru^{III}(CO)Cl_5^{2-}$$

б)

$$2Rh^{III}Cl_3 \xrightarrow{C_2H_5OH+CH_3COOH} Rh_2^{III,II}(CH_3COO)_4(CH_3COOH)_2$$

Полученные при МВ подготовке К-Д, применены для ПК-определения иридия, рутения и родия по редокс-реакциям:

$$Ir^{IV}Cl_5(NO_2)^{2-} \leftrightarrows Ir^{III}Cl_5(NO_2)^{3-}$$

$$Ru^{III}(CO)Cl_5^{2-} \leftrightarrows Ru^{II}(CO)Cl_4(H_2O)^{2-}$$

$$Rh_2^{III,II}(CH_3COO)_4(CH_3COOH)_2^+ \leftrightarrows$$

$$\leftrightarrows Rh_2^{II,II}(CH_3COO)_4(CH_3COOH)_2,$$

которые могут быть использованы для определения Ir в сульфатных технологических растворах (п. 2а), в гексанитроиридате (III), образующемся при отделении Ir от неблагородных металлов (п. 1); для определения Ru в продажном препарате "$RuOHCl_3$", содержащем смесь Ru^{III}, Ru^{IV}, Ru^{VI}, применяемом в гальванотехнике (п. 2б), в стандартных растворах Ru(IV) (п. 2б и 3а), а также для определения Rh в солянокислых растворах (п. 3б).

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОХНМ РАН (грант ЦБО- 1.10).

ЗУ9

НОВЫЕ ПРИЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СОРБЕНТОВ В КОМБИНИРОВАННЫХ МЕТОДАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Г.В. Мясоедова, И.В. Кубракова, Е.А. Захарченко, О.Б. Моходоева

Институт геохимии и аналитической химии им,В.И. Вернадского РАН, 119991 Москва, ул.Косыгина, 19, gvmyas@geokhi.ru

При определении благородных металлов (БМ) в природных и промышленных объектах необходимо совершенствование всех стадий пробоподготовки. Применение микроволнового излучения (МВИ) для растворения анализируемого образца, концентрирования и подготовки концентрата к определению существенно сокращает время анализа, уменьшает возможные потери и позволяет использовать для определения БМ в концентрате различные инструментальные методы. Перспективно переведение анализируемого образца в растворенное состояние под воздействием МВИ при повышенных температуре и давлении. Для концентрирования широко используется сорбция БМ комплексообразующими сорбентами, обеспечивающая высокую избирательность и полноту выделения. Для сокращения времени сорбция проводится под воздействием МВИ. Применение сорбентов ПОЛИОРГС позволяет выполнять концентрирование как непосредственно из растворов, используемых для разложения образцов, так и после переведения БМ в хлоридные комплексы. При концентрировании сорбентом ПОЛИОРГС 4 используется статический вариант сорбции, а определение БМ может выполняться непосредственно в

суспензии сорбента методом ЭТААС. При использовании волокнистого «наполненного» сорбента ПОЛИОРГС 17-н (в виде фильтров) концентрирование может проводиться в динамических условиях. Определение БМ в концентрате выполняется непосредственно на фильтрах методом РФА или в растворе после микроволнового разложения сорбента в азотной кислоте методами ЭТААС, АЭС-ИСП, МС-ИСП, ИСП-АЭС. Разработанные приемы использования комплексообразующих сорбентов и техники МВИ создают основу для разработки универсальных схем определения БМ в различных природных и промышленных материалах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 03-03-32923).

3У10

КАПЕЛЬНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ – НОВЫЙ МЕТОД ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПРИМЕСЕЙ

В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, А.В. Созин, М.А. Щербакова, Л.С. Потанина, В.А. Прибылова, А.В. Крылов

Совместная аналитическая лаборатория: Нижегородский государственный университет – Шимадзу, 603950 Нижний Новгород, просп. Гагарина, д. 23, химический факультет
Институт химии высокочистых веществ РАН, 603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49, Институт химии высокочистых веществ РАН, krylov@ihps.nnov.ru

Увеличение соотношения объемов водной фазы и экстрагента позволяет повысить коэффициент концентрирования примесей. Кроме этого, возможна значительная экономия малодоступных высокочистых экстрагентов. Обстоятельством, осложняющим реализацию такого подхода в экстракционном концентрировании, является трудность контроля малых объемов экстрагентов и их потери в процессе экстракции. Нами разработан простой вариант концентрирования экстрагентом объемом $(1\text{-}2)\cdot10^{-3}$ мл. Разработанный метод органично сочетается с хроматографическим анализом. Надежность предлагаемого метода продемонстрирована при экстракции из воды галогенорганических и ароматических веществ четыреххлористым углеродом и фреоном -113 высокой чистоты. Анализ экстрактов проводился с использованием газовых хроматографов Shimadzu 14B, Цвет-800 с капиллярными колонками и фотоионизационным и пламенно-ионизационным детекторами. Достигнутые значения коэффициентов концентрировании составили 40-120. Воспроизводимость микроэкстракционного концентрирования характеризуется величиной относительного стандартного отклонения s_r=0.08-0.15. Пределы обнаружения исследуемых примесей составила 10^{-9}-10^{-11} %.

Работа проводилась при финансовой поддержке программы ОХНМ РАН № 4.2.

3У11

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В.В. Ирха, С.Г. Дмитриенко, Т.Б. Дуйсебаева, А.А. Семенищева, Л.Н. Пяткова, Ю.А.Золотов

Московский государственный университета им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119992, Москва, Ленинские Горы, dmitrienko@analyt.chem.msu.ru

Сфера применения полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО) в аналитической химии постоянно расширяется, что определяется, наряду с другими полезными свойствами, их потенциально высокой избирательностью по отношению к различным органическим соединениям. Синтез ПМО осуществляют в присутствии специально введенных целевых молекул – темплатов. Свойства полученного по такой технологии полимера отличаются от свойств исходного, так как после удаления темплата в ПМО остается его трехмерный отпечаток, комплементарный по размеру, форме, физико-химическим свойствам молекуле - темплату, и способный повторно связывать, «узнавать» эту молекулу среди множества других.

В данной работе осуществлен синтез ПМО с отпечатками 2- и 4- гидрокси-, 3,4-дигидрокси-, и 3,4,5-тригидроксибензойных, 4-аминобензойной и никотиновой кислот, никотинамида, гипотиазида и барбитала. В качестве функциональных мономеров использовали 4-винилпиридин, акриламид или метакриловую кислоту. Полимеризацию проводили в присутствии

больших количеств сшивающего агента – этиленгликольдиметакрилата. В идентичных условиях в отсутствие темплатов синтезированы полимеры сравнения (ПС). Изучено влияние различных способов обработки полимера и подобраны растворители, обеспечивающие количественное удаление целевых молекул.

В статическом и динамическом режиме проведено сравнительное изучение сорбционных свойств синтезированных сорбентов. Изучено влияние условий сорбции (концентрации сорбатов, pH и др.) и показано, что ПМО обладают более высокой сорбционной способностью по сравнению с ПС. Проанализированы особенности изменения селективности разделения органических соединений на ПМО и ПС. Обсуждены пути применения ПМО в твердофазной экстракции органических соединений.

3У12

ОРГАНИЗОВАННЫЕ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ ПАВ В АНАЛИЗЕ ГИДРОФОБНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

С.А. Куличенко

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64, Киев, 01033, Украина, surfactant@rambler.ru

Организованные среды на основе ПАВ находят широкое применение во многих методах анализа. Рациональное применение таких систем связано с изучением межфазового распределения реагентов и установлением влияния организованных сред на химико-аналитические характеристики компонентов аналитической системы.

Изучена солюбилизационная ёмкость мицеллярных растворов ряда ПАВ по отношению к органическим субстратам различной природы. Показана целесообразность применения мицеллярных растворов неионных ПАВ для повышения растворимости умеренно гидрофобных реагентов.

Исследовано межфазовое распределение субстратов различной природы в организованных средах на основе ПАВ разных типов. Показана общность характера такого распределения в мицеллярных растворах, М/В эмульсиях и микроэмульсиях, а также системах, формирующиеся в растворах неионных ПАВ при температуре помутнения. Установлена зависимость межфазового распределения от величины заряда и гидрофобности субстрата.

Обнаружено и использовано на практике дифференцирующее влияние мицеллярных и эмульсионных сред на кислотно-основные свойства органических протолитов в зависимости от их гидрофобности, в качестве критерия которой использован коэффициент распределения вещества в системе вода – октанол.

На основе полученных данных предложены и апробированы при анализе лекарственных форм методики определения ряда гидрофобных фармпрепаратов методами титриметрии и спектрофотометрии с использованием мицеллярных и эмульсионных сред. Разработаны методики ААС определения тяжелых металлов в водах после концентрирования с гидрофобными хелатообразующими реагентами в фазу неионых ПАВ при температуре помутнения. По метрологическим характеристикам и экобезопасности предложенные методики превосходят соответствующие аналоги с использованием органических растворителей.

3У13

МИЦЕЛЛЯРНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ И ХЕЛАТОВ МЕТАЛЛОВ НЕИОННЫМИ ПАВ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ОБЛАСТИ АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Л.М. Козлова, Р.К. Чернова

Саратовский госуниверситет им. Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская 83, ChernovaRK@info.sgu.ru

Исследована мицеллярная экстракция более 100 органических реагентов различных классов, их комплексов с ионами металлов мицеллярной псевдофазой в водных растворах и фазой при температуре помутнения неионных ПАВ (нПАВ). Установлено принципиальное различие в экстрагирующей способности псевдофазы в водной среде и выделенной мицеллярной фазы нПАВ. В первом случае отмечена субстратная специфичность экстракции. В случае мицеллярной фазы нПАВ, полученной при фазовом расслоении сис-

тем, установлена её универсальная экстрагирующая способность по отношению практически ко всем исследованным реагентам (89 из 108) и их хелатам. Рассчитаны основные характеристики мицеллярной экстракции: коэффициент распределения (D), степень извлечения (R), константа экстракции ($K_э$). Получены зависимости количественных характеристик экстракции ОР от pH с учетом протолитических свойств реагентов. Установлено, что для всех классов органических реагентов R и D закономерно уменьшаются с увеличением заряда иона реагента. На примере ФКК получен ряд: H_3R^- > H_2R^{2-} > HR^{3-} > R^{4-} = 50 > 23 > 18 > 12. Найдены оптимальные условия эффективного извлечения в мицеллярную фазу каждой формы ОР. Изучено влияние на величину D и R различных форм ОР, их хелатов, концентрации и типа нПАВ, добавок сильных электролитов, исходных концентраций ОР. Определены условия, при которых осуществляется максимальная экстракция ОР и комплексов с ионами металлов. Для оценки влияния общей гидрофобности, структуры молекулы ОР на количественные характеристики экстракции мицеллами нПАВ сопоставлены величины R и D рядов реагентов в условиях существования в растворе одинаковых форм. Установлено, что с ростом гидрофобности молекул ОР эффективность экстракции возрастает. На примере ОП-10 исследованы характер мицеллообразования, степень гидратации мицелл, влияние их строения на экстрагирующую способность. Высказаны соображения о возможном механизме экстракции в обоих случаях. Мицеллярная экстракция комплексов применена для концентрирования микроколичеств металлов в объектах окружающей среды.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 04-03-33077.

СТЕНДОВЫЕ СООБЩЕНИЯ

3C14

ПРОБОПОДГОТОВКА И АНАЛИЗ БАЙКАЛЬСКИХ ГИДРОБИОНТОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Л.Ф. Парадина[*], Н.Н. Пахомова[**], В.И. Ложкин[**], Н.Н. Куликова[*], И.В. Ханаев[*]

[*] Лимнологический институт СО РАН, 664033, Иркутск, а/я 4199; paradina@lin.irk.ru

[**] Институт геохимии СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а.

Исследовано накопление и распределение макро и микроэлементов (Li, Be, B, Na, Mg, Al, P, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Nb, Mo, Cd, Cs, Ba, РЗЭ, W, Pb, U) в эндемичных видах бентосных организмов озера Байкал: губках, амфиподах, ручейниках, моллюсках. Гидробионты отобраны с нескольких глубин и разных типов горных пород у мыса Березовый.

Вскрытие проб проведено в тефлоновых сосудах тремя способами: открытое кислотное разложение с предварительной обработкой ультразвуком; автоклавное разложение; разложение в микроволновой печи MULTIWAVE “Anton Paar”. Для каждого типа образцов выбран свой способ пробоподготовки, обеспечивающий минимальное количество потерь.

Определение элементного состава гидробионтов выполнено методом ИСП-МС на масс-спектрометре высокого разрешения МАТ “ELEMENT2”. Использование прибора такого класса позволило разделить ионные сигналы определяемых элементов и интерференции от полиатомных ионов как плазменного газа, так и растворенного образца. Для градуирования взяты государственные стандартные растворы ГСОРМ состава водных растворов и многоэлементные растворы (CLMS-1, CLMS-2, CLMS-4, USA). Разбавителем служила деионизированная вода (18 MΩ). В качестве внутреннего стандарта выбран ^{103}Rh с концентрацией 1 ppb. Пределы обнаружения равны 0.1-10 ppt. Относительные стандартные отклонения для всех элементов вблизи предела обнаружения

не превышали 0.25. Правильность результатов оценена с помощью стандартных образцов сухого остатка воды Байкала (СОВБ-1), окуня обыкновенного (БОк-2), элодеи канадской (ЭК-1), разрабатываемых в ГЕОХИ СО РАН, и китайского чая GSV-4.

На основе полученных данных прослежен характер накопления химических элементов в зависимости от биологических особенностей разных групп организмов и геохимического состава среды обитания.

3C15

ВАЖНОСТЬ ПРОБООТБОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДОСТОВЕРНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ ВОДОСБОРНОГО БАССЕЙНА

А.Н. Эйрих, Т.Г. Серых

Институт водных и экологических проблем СО РАН, 656038, г. Барнаул, ул. Молодежная, 1,
alnik@iwep.ab.ru

Загрязнение поверхностных вод реки, в первую очередь, связано со смывом загрязняющих веществ с водосборной площади. Тяжелые металлы являются токсичными загрязняющими веществами, которые оказывают наибольшее влияние на качество природных вод. Для изучения распределения и поведения тяжелых металлов в почве водосборного бассейна р. Барнаулка проводились исследования проб почвенного покрова. Интерес к изучению экосистемы р. Барнаулка вызван тем, что, она относится к типу малых сибирских рек, протекающих по территории крупного промышленного города.

Отбор проб проводился на выбранных площадках размером 75 м х 75 м, расположенных в бассейне р. Барнаулка (фоновая площадка) в 30 км от г. Барнаула и в черте города. На каждой площадке равномерно по площади квадрата выбраны 17 точек, в каждой из которых отбирали поверхностный 5 см слой почв. Определение тяжелых металлов проводили методом атомно-абсорбционной спектрометрии с использованием пламенной (прибор AAS –1N) и электротермической (AAS-30) атомизации.

Статистическая обработка результатов анализа содержания тяжелых металлов показала:

- значительную неравномерность распределения их концентраций на выбранных площадках;
- в пробах почв для большинства исследуемых металлов (Fe, Mn, Ni, Cu, Cd, Pb, Zn) коэффициент вариации лежит пределах 1,6 – 42 %;
- на выбранных площадках наблюдения разброс концентраций тяжелых металлов для единичного измерения в пробах почв составляет более 50 %, т. е. результат единичного отбора не отражает реального содержания тяжелых металлов и не может быть использован для характеристики площадки в целом;
- применение используемой методики отбора проб дает возможность определить минимальное количество проб, необходимое для получения достоверных результатов.

3C16

ПРОБООТБОР И ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ ПРОБ ВОДНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ СУДОВЫХ АТОМНЫХ РЕАКТОРОВ

В.Я. Бредихин

Научно-исследовательский технологический институт, им. А.П. Александрова, 188540, г. Сосновый Бор, Ленинградской области, postmaster@niti.Spb.ru

Химический состав и многообразие физико-химических форм существования примесей в теплоносителе при аммиачном водном режиме первого контура судовых ЯЭУ обусловливают жёсткие требования к отбору и подготовке к анализу проб реакторной воды. При пробоотборе следует учитывать, что в теплоносителе содержатся:

- аммиак с концентрацией до 100мг/кг;
- растворённый азот с концентрацией до 1 500мл/кг;
- продукты коррозии конструкционных материалов в ионной форме и в виде взвесей с концентрацией до 0,1мг/кг;
- катионы и анионы неорганических веществ с суммарной концентрацией до 0,2мг/кг;
- органические примеси и продукты их деструкции в виде легколетучих газообразных углеводородов, ионов и

взвесей полимеров с концентрацией до 5мг/кг.

Для анализа такой многокомпонентной пробы необходимо обеспечить:

- изокинетические условия пробоотбора, то есть линейная скорость теплоносителя в пробоотборном зонде и в циркуляционном контуре должны быть одинаковыми;
- скорость теплоносителя в пробоотборном трубопроводе должна исключать осаждение взвесей и выделение растворённых газов;
- в теплообменнике системы отбора проб вода должна охлаждаться до температуры 25 ± 10^0C;
- отбор пробы должен осуществляться в проточный герметичный пробоотборник;
- перед началом анализа проба должна термостатироваться при температуре 25 ± 3^0C.

Только строгое соблюдение перечисленных условий позволяет отобрать представительную пробу теплоносителя первого контура ЯЭУ и получить достоверный результат.

3C17

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПОДГОТОВКИ ПРОБ ВОДЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ As(III) И As(V)

Г.Н. Носкова, А.В. Заичко, Е.Е. Иванова, А.Н. Мержа

Томский политехнический университет, ООО «НПП «ТОМЬАНАЛИТ», 634050 Россия, г.Томск, пр.Ленина, 30, tan@mail.tomsknet.ru

Методики определения мышьяка в воде методом инверсионной вольтамперометрии, как правило, включают в себя предварительную подготовку проб для устранения мешающего влияния матрицы пробы и восстановления As(5+) до электрохимически активного As(3+), с последующим определением содержания As(3+) в растворе подготовленной пробы. Недостатком описанных методик является длительность подготовки проб и определение только валового содержания мышьяка. Совмещение процессов разрушения органической матрицы пробы и восстановления As(5+) позволило существенно уменьшить время подготовки проб. Для этого проводили упаривание воды с серной кислотой и добавками различных восстановителей, таких как Na_2SO_3; $Na_2S_2O_5$; $NaHSO_3$; $Na_2S_2O_3$. Использование пиросульфита натрия при выбранных оптимальных условиях (количество восстановителя, температурный режим, количество и необходимость добавки серной кислоты) сокращает время подготовки проб до 25-30 минут и приводит к наиболее достоверным результатам анализа.

Определение As(3+) в пробах воды без дополнительной подготовки проб не позволило получить воспроизводимых результатов. Определение содержаний как As(3+), так и As(5+) можно проводить, варьируя условия подготовки проб. Для определения валового содержания мышьяка пробы воды упаривали с пиросульфитом натрия и серной кислотой. Для определения содержания в воде As(5+) пробу воды предварительно упаривали досуха с соляной и серной кислотами. Сухой остаток выдерживали в муфеле при температуре 450-500°C. При этом соединения As(3+) улетучивались. Сохранившийся в пробе As(5+) восстанавливали до As(3+) пиросульфитом натрия в присутствии серной кислоты, после чего проводили определение As(3+) в минерализате. Содержание As(3+) определяли по разности валового содержания мышьяка и содержания As(5+). Оптимальные условия подготовки проб выбирали экспериментально по результатам анализа вод с добавками As(5+) и As(3+). Предложенный способ подготовки проб позволяет проводить определения методом инверсионной вольтамперометрии As(5+) - на уровне $2\cdot10^{-5}$ мг/дм^3, As(3+) - $1\cdot10^{-4}$ мг/дм^3.

3C18

СРАВНЕНИЕ СПОСОБОВ ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА В ВОДАХ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Э.А. Захарова, Г.Б. Слепченко, В.И. Дерябина

Томский политехнический университет, Томск, Ленина 30. microlab@tpu.ru

Проблема контроля мышьяка в водах остро стоит в ряде регионов мира. Определе-

нию общего содержания мышьяка предшествует пробоподготовка, существенно зависящая от метода измерения сигнала мышьяка. Цель работы – разработка простых и экспрессных (исключающих озоление) вариантов подготовки проб питьевой и минеральных вод для определения общего содержания мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии.

Нами разработаны два способа пробоподготовки вод. Первый способ пробоподготовки для питьевой воды заключается в окислении всех форм мышьяка до As(+5) с помощью УФ-облучения в среде HCl или озона с последующим восстановлением сульфитом натрия. Аналитический сигнал As(+3) измеряют методом анодной ИВ на золото-графитовом электроде в полученном растворе или на фоне трилона Б (при мешающем влиянии меди). Время пробоподготовки - 35 мин, объем пробы 2 – 10 $см^3$, количество используемых реактивов – 2. Весь анализ проводится в одной и той же кварцевой кювете, одновременно измеряются три параллельных пробы (анализатор СТА, Томск). Пробоподготовка по второму способу используется для анализа питьевой и минеральных вод, содержащих мешающие анализу ПАОВ, медь, железо и основана на отгонке трихлорида мышьяка в токе инертного газа в течение 30 – 60 мин. из пробы объемом 1 – 2 $см^3$ с добавлением H_2SO_4 (конц.), гидразина, КС1(насыщ.) в бидистиллированную воду с последующим измерением аналитического сигнала As (+3), как в предыдущем варианте.

Проведен анализ питьевой и минеральной воды «Серебряный ключ» с содержанием мышьяка 0,1 мг/$дм^3$. Погрешность определения на уровне 0,2 ПДК для предложенных способов составляет 7 – 10%.

По сравнению с существующим ГОСТ Р 51962 – 2002, предложенные способы отличаются простотой, экспрессностью, минимальным наличием реагентов (первый вариант) и возможностью устранения мешающего влияния других компонентов (второй вариант).

3С19

ПОДГОТОВКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБ К ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ ПЕСТИЦИДОВ

Е.О. Коропенко, Л.И. Короткова, А.А. Кленкин

ФГУП Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства, Россия, 344007, г.Ростов-на-Дону, ул.Береговая, 21/2, riasfp@aaanet.ru

Большинство токсикантов, в том числе пестициды, аккумулируется по трофической цепи различными живыми организмами. Однако их идентификация – довольно сложная аналитическая задача.

Одним из наиболее достоверных способов идентификации служит газожидкостная хроматография. В случае проведения подобного анализа самым сложным этапом является подготовка биологических проб. Попытка выделить пестициды из таких проб органическими растворителями сопровождается одновременной экстракцией огромного количества других сопутствующих соединений: жиров, липидов и т.д. Непосредственный инструментальный анализ полученной пробы невозможен, так как органическая матрица не позволяет провести необходимую идентификацию.

Для выделения из пробы пестицидной составляющей разработана усовершенствованная методика подготовки липидосодержащих проб, включающая экстракцию ацетонитрилом и тонкослойную хроматографию. Показано, что при извлечении пестицидов из гомогенизированных проб биологического материала ацетонитрилом в экстракт переходит не более 20 % липидной составляющей.

Дальнейшее отделение пестицидов от органической матрицы проводили методом хроматографии в тонком слое оксида алюминия. В качестве хроматографической смеси использовали систему растворителей – гексан : диэтиловый эфир : уксусная кислота.

Этот метод достаточно экономичен и позволяет при использовании двухканальных газовых хроматографов высокого разрешения идентифицировать из единой пробы биологического материала пестициды различных классов, таких как галоген- и фосфорсодержащие, триазины, триазолы, пиретроиды.

Например, в 2003 г. при анализе бычков и тюльки Азовского моря в них обнаружены хлорорганические пестициды группы ДДТ в концентрациях 5,6-7,6 мкг/кг, а так же фенвалерат – 12-28 мкг/кг и цифлутрин – 8,6 мкг/кг сырой массы.

3C20

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МЕТОДОВ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОБЩЕГО ЙОДА В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

О.М. Трохименко, В.Н. Зайцев, Е.А. Писарев, Н.Е. Писарева

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, 01033, Киев, ул. Владимирская, 64, trohimenko@univ.kiev.ua

Йод вместе с селеном и железом относится к необходимым элементам, которым в последнее десятилетие уделяется повышенное внимание исследователей. Большая часть йода в биологической матрице ковалентно связана и требует минерализации проб перед определением. Минерализация – критический этап определения, поскольку йод может быть утерян во время процедуры озоления вследствие его летучести. В литературе описаны методики сухого и мокрого, кислого и щелочного озоления. Известно высокотемпературное озоление, озоление под воздействием ультразвука и электромагнитных полей (инфракрасного, ультрафиолетового и микроволнового излучений).

В данной работе представлены результаты сравнительного изучения различных методов подготовки образцов пищевых продуктов на белковой, жировой и углеводной основах с последующим определением общего йода по реакции Сендела-Кольтгофа. Критически рассмотрены результаты определения йода в пищевых продуктах после: а) сухого щелочного высокотемпературного озоления с переведением всех форм йода в йодид; б) разложения под воздействием микроволнового излучения в кислой (азотная кислота) и щелочной (персульфат аммония) средах с переведением всего йода в иодат. Изучена кинетика превращения иодата в каталитически активный йодид под действием избытка компонента реакции As(Ш), влияние концентрации NO_3^- и других возможных компонентов, образующихся в системе под воздействием микроволнового излучения, на скорость протекания реакции Сендела-Кольтгофа.

Проведено сравнение метрологических характеристик методик при анализе стандартных образцов сухого молока при использовании метода добавок, изменении навесок проб и аликвот растворов проб, а также при проведении межлабораторных исследований.

3C21

ФЛОТАЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

И.Л. Плаксиенко, Н.В. Ильченко, В.И. Супрунович

Украинский государственный химико-технологический университет, 49005, г. Днепропетровск, пр. Гагарина,8

При определении микрокомпонентов в сложных аналитических объектах обычно используются инструментальные методы анализа в сочетании с предварительным концентрированием (экстракция, адсорбция, выпаривание и т.п.). К предварительному концентрированию приходится прибегать и при определении ионов токсичных металлов с концентрацией на уровне ПДК в питьевых и сточных водах.

Нами предложен вариант флотационного концентрирования ртути, кадмия, свинца, цинка из природных и сточных вод, основанный на извлечении их из пробы воды в виде жидкостных пленок, состоящих из сублатов Ме-ПАВ. В качестве лабораторной установки для концентрирования тяжелых металлов нами использована модификация пузырьково-пленочного экстрактора, разработанного авторами патента Украины №2635 для доочистки питьевых вод (Опубл. 26.12.94. ДВП Бюл. №5-1). Данная конструкция позволяет извлекать металлы в виде сублатов Ме-ПАВ, которые при барботаже пузырьков воздуха через пробу воды сорбируются на поверхности пузырьков и доставляются на границу раздела вода-атмосфера. Поднимаясь по стеклянным трубкам в виде компланарно перемещающихся жидкостных пленок, сублаты Ме-ПАВ собираются в мерную посуду.

Изучено влияние таких конструкционных и химических факторов, как размер пузырька, скорость барботажа, характеристики флотационной камеры, а также природа и концентрация анионных и неионогенных ПАВ и исходная концентрация металлов, на степень извлечения ионов металлов.

Извлечение в виде пленок сублата позволяет работать с концентрациями ионов на уровне и ниже ПДК Степень извлечения металлов составляет 90-97%. Время флотационного концентрирования 10—30 мин., степень концентрирования - 20-70 раз.

Проведено сравнение результатов флотационного концентрирования, полученных атомно-адсорбционным, фотометрическим методами и амперометрическим титрованием 8-меркаптохинолином. Полученные результаты позволили существенно снизить предел обнаружения токсичных металлов в питьевой воде, повысить точность и экспрессность их определения.

3C22

НОВЫЙ СПОСОБ ПОДГОТОВКИ ПРОБ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Н.И. Каталевский, И.В. Кораблина, А.А. Кленкин

ФГУП Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства, 344007, г. Ростов-на Дону, ул. Береговая 21/2, riasfp@aaanet.ru

В аналитической химии известно множество способов анализа жидкостей при определении в них тяжелых металлов. Не является исключением и рентгеноспектральный анализ. Недостатками подложек для нанесения жидких проб являются неравномерное распределение пробы по поверхности, длительность нанесения пробы с низкой концентрацией определяемых металлов, высокая погрешность при проведении анализа. Кроме того, использовать подложки можно не более одного раза.

Предложенная авторами подложка (Авт. свид. N 1 409 905 МКИ G01N 23/223) состоит из диска, по периметру которого расположено внутреннее гидрофобное кольцо. Обе части модели монолитны и выполнены из поливинилхлорида. Для уменьшения влияния фона фиксатор выполнен из плексигласа. Такая конструкция позволяет помещать внутри гидрофобного кольца анализируемый раствор объемом до 1 мл. После высушивания раствор остается на поверхности диска в виде пленки, что существенно повышает чувствительность анализа, т.к. концентрация элемента в слое, формирующем сигнал, достаточно высокая. После анализа сухой остаток смывается и наносится следующая проба.

Предложенная подложка апробирована на стандартных водных растворах.

Для подготовки проб к анализу на предлагаемую (1) и контрольную (2) подложки нанесли одинаковые количества исследуемых элементов. В качестве контрольной использовали бумажную подложку с гидрофобными перемычками фирмы Rigaky Dzip filter “Micro carri”. Максимальные объемы нанесенных проб составили 50 мкл (2) и 1 мл (1). После сушки измерили интенсивность излучения на спектрометре.

	Введено, мкг	Интенсивность сигнала, имп .сек		Получено мкг на 0,01 инт		Получено, мкг/л (для инт. 0,01)	
		2	1	2	1	2	1
Pb	200	16	11	0,13	0,18	2500	185
Fe	100	7,4	14	0,14	0,07	2700	75
Zn	50	12	10	0,04	0,05	820	49
Cu	50	11	9,9	0,05	0,05	900	53
Ni	50	11	9,5	0,05	0,05	960	53

Показано, что абсолютная чувствительность для определяемых элементов на обоих подложках близкая, но относительная чувствительность новой подложки значительно выше за счет 20-кратного увеличения объема однократно дозируемой пробы.

Таким образом, преимуществом предлагаемой модели является повышение чувствительности анализа, снижение его погрешности, а также высокая экономичность за счет возможности многократного использования.

3C23

НОВЫЙ МЕТОД ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА ВОДОРОДА В ВОДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

В.С. Севастьянов*, В.М. Лупатов*, Э.М. Галимов*, Н.Е. Бабулевич**

** Институт геохимии и аналитической химии им.В. И.Вернадского РАН119991, ГСП-1, Москва, ул. Косыгина,19, vsev@geokhi.ru*

*** РНЦ Курчатовский институт, Институт молекулярной физики, 123182, Москва, пл.Курчатова 1*

Разработан новый метод пробоподготовки для масс-спектрометрического изотопного анализа содержащегося в воде водорода. Создано устройство для разложения воды, основанное на кислород-ионной проводимости через твердый электролит при повышенных температурах. Используемая в приборе твердоэлектролитическая ячейка представляет собой пробирку из оксида циркония, у которой внутренняя и внешняя поверхности, покрытые пористой платиной, работают как катод и анод. При высоких температурах (выше 650°С) вакансии в кристаллической решетке ячейки могут свободно перемещаться между катодом и анодом. Платина является прекрасным каталитическим материалом, поэтому катод такой ячейки - сенсора - работает при высоких температурах как катализатор реакции разложения воды. Рабочая температура ячейки 800°С; напряжение, приложенное между двумя электродами, составляет 1,2-1,4 В.

Устройство для пробоподготовки соединяется с системой двойного напуска масс-спектрометра DELTA Plus (Finnigan MAT). Сначала электрохимическая ячейка откачивается через вакуумную систему DELTA Plus, затем 1-2 мкл воды впрыскивается в ячейку. На катоде молекулы водяного пара диссоциируют на ионы водорода и кислорода. Затем ионы кислорода под действием электрического поля, созданного между электродами, перемещаются по вакансиям в твердом электролите к аноду, на котором происходит рекомбинация ионов до молекулярного кислорода и удаление его в окружающую среду. Оставшийся газообразный водород из ячейки поступает в систему двойного напуска масс-спектрометра. Для предотвращения попадания остатков водяного пара в масс-спектрометр используется ловушка с жидким азотом. Эффективность разложения воды составляет 90%. Фракционирования в процессе разложения воды не обнаружено. Калибровочная кривая, построенная по международным стандартам воды SLAP, GISP, VSMOW, представляет собой прямую линию. Стандартное отклонение результатов измерения 0,5 ‰. Время анализа с пробоподготовкой составляет 15 минут.

3C24

АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТОГО ДИЭТИЛТЕЛЛУРА С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ НЕЛЕТУЧИХ ПРИМЕСЕЙ ОТГОНКОЙ МАТРИЦЫ

И.А. Краев, Е.И. Мишина, А.Н. Моисеев, В.Г. Пименов

Институт химии высокочистых веществ РАН, 603950, г. Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49, pim@ihps.nnov.ru

Разработана методика определения примесей металлов в нелетучей форме в высокочистом диэтилтеллуре атомно-эмиссионным методом. Примеси концентрировали на графитовом коллекторе отгонкой матрицы с малой скоростью при пониженном давлении в герметичном аппарате, изготовленном из молибденового стекла и фторопласта. Для снижения уровня загрязнений внутреннюю поверхность аппарата обрабатывали смесью кислот и водяным паром, которые получали дистилляцией без кипения (содержание примесей металлов $\leq 10^{-8}$ %).

Концентраты примесей анализировали дуговым спектрографическим и спектрометрическим методами. Для снижения значений абсолютного предела обнаружения примесей использовали эффект усиления интенсивности спектральных линий в прикатодной области или введение носителя.

Правильность результатов анализа проверяли: на образцах диэтилтеллура, рассчитывая коэффициент извлечения примесей по результатам анализа двух последовательно полученных концентратов примесей одной пробы; варьируя массу аналитической навески; на модельных системах

способом "введено – найдено". Поправку контрольного опыта определяли по результатам анализа концентрата примесей после второй отгонки пробы. Постановка контрольного опыта таким образом (на реальном анализируемом объекте той же массы и объема, как и аналитическая навеска пробы, все манипуляции в практически идентичных условиях) позволяла учитывать суммарные загрязнения всех стадий анализа, включая загрязняющее действие материала аппаратуры при концентрировании.

Предел обнаружения (3*S*-критерий) примесей из 30 г аналитической навески составил 10^{-7} – 10^{-10} % мас. Относительное стандартное отклонение ≤0,6.

Приведены результаты анализа высокочистых образцов диэтилтеллура.

3C25

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА(VI) НА ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНОПРОВОДЯЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ

В.А. Терешин, Г.В. Лямина, О.В. Камчатная, Е.А. Король, Т.И. Юшка, В.В. Шелковников, Г.М. Мокроусов

Томский госуниверситет, кафедра аналитической химии, пр. Ленина 36, Томск, 636050, mgm@xf.tsu.ru

В вольтамперометрическом методе определению элементов мешают органические вещества, образующие нелабильные комплексы, ПАВ, блокирующие поверхности электродов и др. Применение ионопроводящих полимерных пленок в качестве модификаторов электродных материалов позволяет исключить некоторые стадии пробоподготовки, в частности, удаление матрицы. Более того, ионы определяемых металлов образуют с функциональными группами полимера устойчивые соединения, что обеспечивает селективность аналитического сигнала.

В данной работе исследованы композиционные материалы на основе сополимеров, содержащих водорастворимые группы (обеспечивающие ионный транспорт) и водонерастворимые, (выполняющие функцию удерживателя матрицы): метилметакрилат–метакриловая кислота, стирол–метакриловая кислота, сшитый полиакриламид.

Показана возможность применения данных материалов для определения хрома(VI) в водных растворах. Полимеры наносили в виде пленок на поверхность стеклоуглерода, серебра и графита. Такие электродные системы позволяют проводить как предварительное сорбционное концентрирование, так и электрохимическое накопление (инверсионная вольтамперометрия) из анализируемых растворов, с последующей регистрацией вольтамперограммы полимерного сенсора, содержащего модифицирующие добавки.

Предел обнаружения понижается на 1-2 порядка по сравнению с ртутным электродом.

3C26

МИКРОВОЛНОВАЯ СИСТЕМА МС-6 ДЛЯ ПРОБОПОДГОТОВКИ СЛОЖНЫХ ОБЪЕКТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В.В. Кондратьев, Е.Ю. Артемьева, О.В. Абрамович, Ю.А. Сергеев, В.С. Кирьяков

Научно-техническая фирма «Вольта», г.Санкт-Петербург, volta@volta.spb.ru

Подготовка пробы - одна из важнейших и самых трудоемких операций аналитического цикла, которая в большинстве случаев определяет производительность всего анализа и его качество, надежность и точность получаемого результата. Минерализация традиционно сложных объектов с органической матрицей (продукты питания, продовольственное сырье, корма и др.) обычными химическими способами (кипячение с кислотами или озоление пробы в муфельной печи (ГОСТ 26926-86)) занимает до нескольких часов. В отличие от обычных химических способов минерализация проб в закрытых системах при использовании микроволнового или резистивного нагрева ускорятся в десятки и сотни раз, причем исключаются потери летучих элементов, сокращается выброс вредных веществ в атмосферу. Указанные преимущества привели к бурному развитию комплексов автоклавной пробоподготовки, причем вариант микроволнового нагрева, как наиболее быстрый и эффективный, нашел преимущественное разви-

тие в зарубежных системах пробоподготовки.

Нами разработана и серийно выпускается микроволновая система пробоподготовки МС-6 , которая является отечественным аналогом зарубежных систем для пробоподготовки и позволяет проводить одновременную экспрессную минерализацию 6 проб . Принцип работы установки основан на использовании микроволнового излучения для объемного нагрева реакционной окислительной смеси в герметичных сосудах . Разложение проб происходит при давлении до 12-14 атмосфер и температуре смеси до 200°С. Высокая температура и высокий окислительный потенциал реакционной смеси обеспечивают эффективное разложение органических соединений при сокращении времени минерализации сложных проб до 30-40 минут и практическом исключении потерь летучих компонентов. Устройство снабжено датчиком для измерения давления в контейнере, что позволяет контролировать этот важный параметр. Контроль давления и наличие разрывных мембран, рассчитанных на превышение заданного порога давления, обеспечивает безопасность работы персонала.

3C27

ПОДГОТОВКА ПРОБ НАПИТКОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Т.П. Толмачева, И.Ю. Иванов, А.Н. Мержа

Томский политехнический университет, 634030 Россия, г.Томск, пр.Ленина, 34, tan@mail.tomsknet.ru

Одной из основных проблем анализа пищевых продуктов является подготовка проб к анализу. Особое внимание на этой стадии следует обратить на возможные потери легколетучих соединений ртути. Определение валового содержания ртути предусматривает деструкцию ее связанных органических и неорганических форм и перевод в аналитически определяемую форму. Существующие методы подготовки проб напитков включают в себя, как правило, минерализацию с использованием различных окислителей и их сочетаний в присутствии концентрированной серной или азотной кислоты в закрытых системах, УФ-фотолиз, микроволновое разложение, УЗ-обработку. Выбор метода деструкции органической матрицы пробы связан с особенностями аналитического оборудования. Нами проведены сравнительные исследования следующих способов разложения проб алкогольных напитков: «мокрая» минерализация в сочетании с УФ-облучением, микроволновое окисление, УЗ-обработка, озонирование. Обработанные растворы проб анализировали на содержание ртути методом инверсионной вольтамперометрии с индикаторным золотоуглеродсодержащим электродом. Получены сравнимые результаты при использовании озонирования и микроволнового окисления проб напитков. Недостатком фотохимической обработки является длительность, кроме того, замечено, что УФ-облучение может приводить к существенному повышению величины «холостого опыта», вследствие чего получены «завышенные» результаты. После ультразвукового воздействия в растворах проб не удалось получить аналитический сигнал ртути, по-видимому, из-за недостаточного разрушения матрицы пробы. Преимущества микроволнового разложения очевидны, однако этот метод не всегда доступен из-за высокой стоимости оборудования. Применение озона в качестве окислителя позволило значительно сократить продолжительность подготовки проб к анализу. Выбраны оптимальные условия озонирования. Этот метод наиболее эффективен для разложения ртутьорганических соединений, не требует применения большого объема реактивов, позволяя свести к минимуму значение «холостого опыта».

3C28

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНЕЗЕМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИМИНОДИПРОПИОНАТНЫМИ ГРУППАМИ

Н.В. Лакиза, Л.К. Неудачина, Ю.Г. Ятлук

Уральский государственный университет, 620083 г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, Ludmila.Neudachina@usu.ru

Химически модифицированные кремнеземы (ХМК) нашли широкое применение в аналитической химии в качестве комплексообразующих сорбентов. ХМК обладают рядом преимуществ перед органополи-

мерными сорбентами, поскольку отличаются достаточно высокой скоростью установления сорбционного равновесия, ненабухаемостью и в большинстве случаев легкостью десорбции металлов.

Настоящая работа посвящена изучению свойств сорбентов с химически закрепленными на поверхности кремнезема иминодипропионатными группами, полученных методом гидролитической конденсации. Идентификация соединений проводилась методами ИК- и ПМР- спектроскопии.

Сорбент	Концентрация закрепленных групп, ммоль/г	
	ЭА	ПТ
I. $(SiO_2)_2SiO_{1.5}(CH_2)_3N[(CH_2)_2COOH]_2$	3.98	3.70
II. $SiO_2SiO_{1.5}CH_3$ $SiO_{1.5}(CH_2)_3N[(CH_2)_2COOH]_2$	3.94	3.64
III. $SiO_2SiO_{1.5}C_2H_5$ $SiO_{1.5}(CH_2)_3N[(CH_2)_2COOH]_2$	3.88	3.67

По данным элементного анализа (ЭА) и потенциометрического титрования (ПТ) определены концентрации закрепленных групп на поверхности кремнезема.

Методом Гендерсона–Гассельбаха рассчитаны константы диссоциации указанных сорбентов: для сорбента I – pK_1 = 5.42, pK_2 = 5.92, pK_3 = 7.72; для сорбента II – pK_1 = 5.67, pK_3 = 7.43; для сорбента III – pK_1 = 5.65, pK_2 = 6.34, pK_3 = 7.68.

Изучены сорбционные свойства системы Cu^{2+} - сорбент I в статических условиях в аммиачно-ацетатной среде при переменной кислотности. Концентрацию ионов Cu^{2+} в растворе до и после сорбции определяли спектрофотометрическим методом. Установлено, что при pH 6.0 степень извлечения меди составляет 86%.

3C29

ЭФФЕКТИВНЫЕ ЭКСТРАКЦИОННО–СОРБЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ НАФТОЛСУЛЬФОКИСЛОТ

А.С. Губин, Я.И. Коренман, П.Т. Суханов

Воронежская государственная технологическая академия, 394000 Воронеж, пр. Революции, 19, korenman@vgta.vrn.ru

На примере нафтолсульфокислот (НСК) разработаны эффективные системы для экстракции и сорбции из водных растворов гидратированных ароматических соединений.

Предложен комплекс способов концентрирования и выделения НСК из водных растворов, включающий:

- экстракцию НСК индивидуальными гидрофильными растворителями в присутствии сульфата аммония; оптимизированы условия экстракции наиболее эффективными растворителями (ацетон, диацетоновый спирт, 1,4-диоксан), обеспечивающими 95 – 98 %-ное извлечение и 10 – 30-кратное концентрирование;
- извлечение НСК смесями гидрофильных растворителей; изучено влияние воды в экстрактах; методом изомолярных серий обоснован состав бинарных смесей растворителей, интерпретирован механизм экстракции, установлен состав экстрагируемых комплексов;
- концентрирование гидрофильными растворителями и их смесями в присутствии ПАВ; изучено влияние температуры, pH и природы ПАВ на экстракционные характеристики НСК;
- экстракционно-сорбционное концентрирование НСК в виде нитрозо- и нитропроизводных пленками поликарбоната, модифицированными триоктиламин-N-оксидом, 2'-нонилпиридиний-N-оксидом и трибутиламином; изучено влияние природы модификатора, оптимизировано его количество, вводимое в пленку полимера.

Установлены некоторые общие закономерности экстракционного и сорбционного концентрирования НСК и их производных из водных растворов. При введении аминогруппы экстракция гидрофильными спиртами сопровождается возрастанием коэффициентов распределения; присутствие аминогруппы в 1- или 2- положениях по отношению к OH–группе повышает общую гидрофобность молекулы и способствует переходу НСК в концентрат. Присутствие второй сульфогруппы сопровождается резким снижением коэффициентов распределения.

Разработаны методики концентрирования и последующего определения микроколичеств (0,05 мг/дм^3) НСК в водных растворах.

3C30

СОРБЦИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ХЕЛАТНОМ СОРБЕНТЕ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ N–АРИЛ–3–АМИНОПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ

Н.В. Баранова[*], Л.К. Неудачина[*], Ю.Г. Ятлук[**], А.А. Вшивков[*], Ю.А. Скорик[*]

[*]*Уральский государственный университет, Россия, 620083 г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51; Ludmila.Neudachina@usu.ru*

[**]*Институт органического синтеза УрО РАН, Россия, 620219 г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 20*

Для извлечения ионов переходных металлов в данной работе использованы полимерные хелатные сорбенты на основе сополимера стирола и дивинилбензола, отличающиеся способом присоединения фрагмента N - арил-3 - аминопропионовых кислот (ААПК) к полимерной матрице. В сорбенте **I** фрагмент ААПК непосредственно соединен с матрицей, в соединении **II** – через метиленовый мостик. Сорбенты идентифицированы методами элементного анализа, ИК- и ПМР – спектроскопии.

У сорбентов **I** и **II** определены константы ионизации карбоксильной группы (pK_1=4,21±0,21) и аминогруппы (pK_2=6,49±0,31) (сорбент **I**) и аминогруппы (pK_2=7,54±0,12) (сорбент **II**). Статическая обменная емкость по ионам водорода составляет для сорбента **I** COE_H+=5,1 ммоль/г, а для сорбента **II** - COE_H+=2,38 ммоль/г. Оптимальное значение для извлечения ионов меди(II) из $n\cdot10^{-4}$ М растворов лежит в интервале pH 5-8. Изучение кинетических свойств сорбента **I** методом ограниченного объема показало, что при периодическом перемешивании процесс сорбции меди(II) идет в смешаннодиффузионном режиме, и время установления равновесия составляет 3 суток. При постоянном перемешивании лимитирующей стадией является внутренняя (гелевая) диффузия, и время установления равновесия составляет около 2 часов. Сорбент **II** характеризуется меньшей скоростью установления равновесия.

Ионы Co(II) и Ni(II) извлекаются на сорбенте **I** из $n\cdot10^{-4}$М растворов в интервале pH от 7 до 8. При pH 5 сорбируемость этих ионов составляет порядка 10-15% от введенного количества, тогда как ион Cu(II) извлекается на 90%. Следовательно, регулируя pH раствора, можно либо сорбировать сумму Cu. Co и Ni при pH 7-8, либо при pH=5 селективно извлекать ионы меди(II).

Работа выполнена при финансовой поддержке МО РФ (научная программа "Университеты России", грант УР.05.01.038) и Уральского НОЦ "Перспективные материалы" (грант CRDF REC-005, ЕК-005-Х1).

3C31

КРИОКОНЦЕНТРАТЫ: ВОЗМОЖНОСТЬ АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

О.Г. Маслий

Харьковский бизнес-колледж. 61045, г. Харьков, пер. О. Яроша, 8 : egormasliy@hotmail.com

Развитие методов концентрирования и разделения тесно связано с поиском новых эффективных сорбентов. Настоящая работа посвящена изучению сорбционных свойств плодово-ягодных криоконцентратов.

Криоконцентраты ягод, фруктов, овощей получают при криогенной переработке растительного сырья на экспериментальном заводе ЗАО "Институт криогенных технологий" (г.Харьков). После быстрого замораживания до –50°С с помощью паров азота сырьё измельчается в криомельницах при температурах порядка –100°С. При этом достигают более высокой дисперсности продуктов, чем заявлено техническими параметрами (20-50 мкм) [1]. Растительные клетки содержат метиловые эфиры полигалактуроновой кислоты – природные полимерные хелатообразующие сорбенты, способные связывать ионы тяжелых металлов.

Исследована кинетика сорбции ионов свинца черносмородиновым криоконцентратом. Перемешивания в течение 10 мин. оказалось достаточным для полноты сорбционного процесса. Уменьшение времени экспозиции ограничивал температурный фактор (20±2°С). Для криоконцентрата черной смородины получена изотерма адсорбции, рассчитаны значения предельной мономолекулярной адсорбции (15,3±0,9) мг/г и константы сорбции $(4,0\pm0,6)\cdot10^{-3}$. Коэффициент распределения для свинца на линейном участке изотермы составил 1×10^2 мг/г. Оцененная сорбционная ёмкость по отношению к свинцу криомассы клубники оказалась

ниже, чем у смородины и вишни. Десорбция свинца при pH 8 ($C_4H_{11}O_3N$ + HCl) более значительна, чем при pH 2 (HCl), количественная десорбция достигается раствором азотной кислоты с концентрацией 2 моль/л.

Исследованные криоконцентраты могут быть использованы для сорбционно-атомно-абсорбционного определения ионов свинца и других тяжелых металлов в объектах окружающей среды.

1. Подольский А.Г. , Осецкий А.И. Современные криобиологические технологии переработки растительного сырья. Справочное пособие.- Харьков: НГУ "ХПИ", 2001.- 311с.

3C32

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ Pd–МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ

А.И. Шеставин, А.А. Беличева

Кубанский государственный университет, 350040, г. Краснодар,ул. Ставропольская, 149,
analyt@chem.kubsu.ru

Для атомно-абсорбционного определения мышьяка в природных объектах из-за низкого его содержания при пробоподготовке требуется стадия предварительного концентрирования. В последнее время для этих целей широко применяется извлечение гидрида мышьяка с последующей сорбцией арсина на носителях, модифицированных благородными металлами. В предварительных исследованиях изучено концентрирование арсина на активированном угле (АУ), модифицированном палладием, содержание которого составляло 0,16–4,5%. Эффективность сорбции, то есть величина отношения m(As)/m(Pd), увеличивалась с уменьшением содержания металла, что было объяснено уменьшением размера частиц палладия, приводящим к увеличению площади активной поверхности. Для проверки данного предположения нами проведены исследования при еще более низких содержаниях металла.

По оригинальной технологии синтезированы сорбенты с содержанием палладия от 0,001 до 0,2%. Часть приготовленных сорбентов подвергли термической обработке при 450°С на воздухе. Эта процедура осуществлялась для оценки степени воздействия окисленной формы палладия на процесс каталитического разложения арсина.

Показано, что предварительная термическая обработка сорбентов улучшает сорбционные параметры исследуемых материалов.

Понижение содержания палладия приводит к дальнейшему увеличению эффективности сорбции мышьяка. Активированный уголь без палладия обладает незначительной сорбционной емкостью по отношению к арсину. Учет этой величины не изменяет характер выше установленной зависимости эффективности сорбции от содержания металла. Это свидетельствует об увеличении параметра m(As)/m(Pd) за счет изменения свойств самого носителя при взаимодействии с палладием.

3C33

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНИОНИТА АВ-17 ДЛЯ СОРБЦИОННО-РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА, ЖЕЛЕЗА И РТУТИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Е.А. Зауэр

Волгоградский государственный технический университет, 400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28.
phanchem@vstu.ru

Определение малых концентраций элементов в большинстве случаев требует предварительного концентрирования проб, которое в последнее время все чаще выполняют с использованием сорбционных методов. Сочетание сорбционного концентрирования, например, с последующим рентгенофлуоресцентным определением позволяет проводить анализ непосредственно с поверхности твердого концентрата.

В данной работе использован сильноосновный анионит АВ-17-8 с четвертичными аммониевыми группами для предварительного концентрирования ртути (II), цинка и железа (III) из водных растворов в виде роданидных комплексов перед определением на рентгенофлуоресцентном спектрометре "Спектроскан".

Исследована зависимость величины аналитического сигнала от времени сорбции, кислотности среды, концентрации комплексообразователя. В оптимальных условиях построены градуировочные зависи-

мости; определены интервалы концентраций исследованных элементов, в которых сохраняется линейность графиков.

Правильность методики контролировалась методом “введено-найдено” (n=3). Погрешность определения составляла 5 ÷ 10%.

Разработанная методика позволяет определять концентрацию цинка и железа (III) в воде на уровне соответственно 1,5 – 2 мкг/см^3 и 0,1– 0,05 мкг/ см^3 из объемов 100 см^3, что соответствует их ПДК в водоемах. Нижний предел обнаружения ртути (II) из проб объемом 100 см^3 составляет 1,5 – 2 мкг/см^3.

Твердые концентраты могут быть многократно использованы для градуировки прибора.

3C34

ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ФЕНОЛА И АНИЛИНА В ВОДАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Ю.А. Акенеев, Г.Б. Слепченко, Н.П. Пикула

Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр Ленина. 30, microlab@tpu.ru

Фенол и анилин являются типичными органическими экотоксикантами, и их определение в различных объектах до сих пор представляет актуальную задачу. В настоящее время в Томском политехническом университете разработаны и метрологически аттестованы методики количественного химического анализа природных, питьевых и сточных вод на содержание фенола и анилина методом анодной инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Методики предусматривают как прямое ИВ-определение фенола и анилина, так и стадию предварительной твердофазной экстракции (ТФЭ) на сверхсшитых полистирольных сорбентах (стиросорбах). В качестве индикаторных используются электрохимически модифицированные стеклоуглеродные электроды, позволяющие проводить прямое определение фенола и анилина на уровне 0.001 мг / дм^3. Возможности определения фенола и анилина сдерживаются мешающим влиянием основных компонентов органической матрицы проб: гуминовых и фульвокислот (ГФК), концентрация которых могут достигать десятков мг/дм^3. В случае фенола ГФК могут оказывать мешающее влияние и после стадии ТФЭ, сорбируясь вместе с определяемым веществом.

Для устранения мешающего влияния ГФК нами предложено предварительное воздействие на анализируемые пробы ультразвука (УЗ) низкой мощности. Показано, что УЗ-воздействие длительностью до 10 минут не подавляет аналитический сигнал фенола и анилина и сохраняет линейность градуировочной зависимости в диапазоне концентраций 0.001–0.01 мг/дм^3. При определении фенола мешающее воздействие ГФК после стадии ТФЭ может быть устранено также снижением pH подготовленной пробы с 8.5 до 6–7. Предложенные приемы позволили устранить мешающее воздействие ГФК при определении фенола и анилина в пробах вод сложного состава.

3C35

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МЕДИ ИЗ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

М.Ю. Хазель, Н.Я. Мокшина, В.Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет, 394006, Воронеж, Университетская пл.,1, vlad@chem.vsu.ru

Анализ промышленных вод на различных стадиях производства и реагентной очистки необходим для контроля сбросовых концентраций и полной утилизации переходных металлов. Известны различные способы извлечения цветных металлов из сточных вод гальванических производств, наибольшее практическое применение находят электрохимические и ионообменные методы очистки стоков. Методики определения меди в присутствии окислителей не разработаны.

Предлагаемая методика основана на ионообменном выделении и концентрировании ионов меди из хромсодержащих растворов в виде аммиачных комплексов с применением селективного карбоксильного катионита, последующем извлечении сорбированных ионов серной кислотой и их определении в элюате.

С целью концентрирования меди изучены сорбционные свойства карбоксильного катионита КБ-4П-2. Применяли модельные растворы и хромсодержащие сточные воды гальванических производств. Концентрацию меди определяли фотометрически или комплексонометрически.

Промышленный сток после обработки гидроксидом аммония до pH≈10,5 отделятся от осадка, воду пропускали через колонку с катионитом КБ-4П-2 в Na^+-форме. Установлено, что присутствие других металлов (цинк, кальций) значительно понижает обменную емкость катионита по ионам меди. Ионы хрома(VI), являющиеся сильным окислителем и мешающие определению меди, катионитом не сорбируются, достигается полное разделение меди и хрома.

В качестве элюента применяли серную кислоту, при этом отсутствуют побочные реакции в ходе дальнейшего определения меди в сернокислых растворах. Полная регенерация катионита достигается при пропускании 0,75 М раствора серной кислоты. Рассчитаны коэффициенты концентрирования, оценена эффективность работы ионита.

3C36

ЗАКОНОМЕРНОСТИ МИЦЕЛЛЯРНО-ЭКСТРАКЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МИКРОКОМПОНЕНТОВ ФАЗАМИ НЕИОННЫХ ПАВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ПОМУТНЕНИЯ

В.А. Дорощук, С.А. Куличенко

Киевский национальный университет, кафедра аналитической химии, ул. Владимирская, 64, Киев, 01033, Украина, doroschuk@univ.kiev.ua

На примере карбоновых кислот, карбоксилатов металлов, органических аналитических реагентов разных классов и их металлокомплексов выяснено влияние общей гидрофобности, структуры молекулы и заряда субстрата на его извлечение в мицеллярную фазу неионного ПАВ (НПАВ) при температуре помутнения. Показано, что заряд частицы является основным фактором, обуславливающим эффективность мицеллярной экстракции. При этом наблюдается универсальная тенденция уменьшения коэффициента распределения с возрастанием заряда частицы. Эффективность мицеллярной экстракции микрокомпонентов увеличивается с возрастанием их общей гидрофобности, а в случае металлокомплексов, с повышением гидрофобности и дифильности комплексообразователя.

Показано влияние структуры молекулы субстрата на характер распределения между водой и мицеллярной фазой. Предложены линейные регрессии, учитывающие гидрофобность, структуру и разветвленность молекулы вещества и позволяющие количественно прогнозировать его распределение в системе вода-фаза НПАВ.

Разработаны методики атомно-абсорбционного определения свинца, цинка, кадмия, меди в водопроводной и природных водах с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием индивидуальными карбоновыми кислотами и их смесями с октиламином; марганца(II) с предварительным концентрированием с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом, а также методика спектрофотометрического определения молибдена (VI) с бромпирогалловым красным и катионными ПАВ с предварительным концентрированием в фазу НПАВ. По метрологическим характеристикам, чувствительности, точности и себестоимости разработанные методики превосходят соответствующие аналоги с использованием органических растворителей.

3C37

ЗНАЧЕНИЕ КАТИОННЫХ ПАВ ПРИ ИММОБИЛИЗАЦИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ НА КСЕРОГЕЛЯХ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

И.В. Мызникова, Л.М. Козлова, Р.К. Чернова

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская 83, химический факультет ChernovaRK@info.sgu.ru, MyznikovaIV@chem.sgu.ru

Синтез сорбентов с иммобилизованными органическими реагентами (ОР) является одним из перспективных направлений современной аналитической химии.

Исследовалась возможность иммобилизации водорастворимых органических реа-

гентов трифенилметанового класса, моно- и бис-азосоединений на ксерогелях кремниевой кислоты, полученных кислотным гидролизом силикатного клея в присутствии и в отсутствие ПАВ, при варьировании соотношения ОР : ПАВ, исходных концентраций компонентов модифицирующей смеси, температуры высушивания, условий промывания и способов получения ксерогелей.

Показано, что одним из компонентов модифицирующей смеси является катионное ПАВ (емкость ксерогеля по отношению к хромазуролу S без ПАВ составляет 0,08 мг/г, с ПАВ - 0,72 мг/г).

Для выявления роли добавки ПАВ в модифицирующую смесь при иммобилизации водорастворимых органических реагентов изучена сорбция различных типов ПАВ на ксерогелях. Установлено, что на ксерогелях сорбируются катионные ПАВ. На примере цетилпиридиний хлорида изучена зависимость сорбции от массы сорбента, pH, времени контакта фаз. Построена изотерма адсорбции цетилпиридиний хлорида на ксерогеле. Высказаны соображения о характере взаимодействия кПАВ с поверхностью ксерогелей (K = $11{,}7\times10^4$, ΔG = –28,6 кДж/моль).

Добавка катионного ПАВ, выполняет, скорее всего, двойственную функцию: с одной стороны, кПАВ сорбционно закрепляются на поверхности ксерогелей за счет сил гидрофобного и электростатического взаимодействий; с другой - кПАВ вступают в реакцию с органическими реагентами, содержащими легкодиссоциирующие сульфо-, карбоксильные или фенольные группы, образуя ионные ассоциаты.

В связи с этим, кПАВ выполняют роль связующего звена между поверхностью сорбента и водорастворимым органическим реагентом.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 04-03-33077.

3С38

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРОАНИЛИНОВ

Я.И. Коренман, А.В. Никулина, М.А. Глухов
Воронежская государственная технологическая академия, 394000 Воронеж, пр. Революции, 19,
korenman@vgta.vrn.ru

Экстракционное концентрирование значительно снижает пределы обнаружения нитроанилинов (НА). В качестве экстрагентов нами изучены низшие гомологи полярных растворителей: спирты (бутиловый, изобутиловый, третбутиловый); кетоны (ацетон, циклогексанон); эфиры различного строения (диоксан, этилацетет, этилпропионат, бутилацетат); ацетонитрил. Коэффициенты концентрирования НА в изученных системах 10 и выше. Выбор высаливателя обусловлен эффективностью $(NH_4)_2SO_4$ при образовании двухфазных систем на основе гидрофильных растворителей. Экстракционные характеристики (коэффициент распределения, степень извлечения) 2-, 3- и 4-нитроанилинов, 4-метил-2-нитроанилина и 2,4-динитроанилина установлены в идентичных условиях: концентрация соли 40 масс.%, соотношение объемов водной и органической фаз 10:1. Исходная концентрация НА не превышала 0,01 моль/дм^3, что исключало их ассоциацию в обеих фазах; pH на экстракцию амфотерных НА не влияет.

Растворы НА окрашены в интенсивно желтый цвет, возможно фотометрирование в видимой области спектра по собственному светопоглощению. Количественное определение НА проводили по градуировочному графику. Для его построения НА экстрагировали из серии стандартных растворов с концентрациями 1–100 мг/дм^3, полученные экстракты фотометрировали относительно экстракта контрольной пробы, не содержащей НА, при 340 нм (3-нитроанилин и 2,4-динитроанилин) и 400 нм (другие НА).

Мешающее влияние неокрашенных сопутствующих соединений (фенол) устраняли на стадии фотометрирования. Нитрофенолы переводили в неокрашенную молекулярную форму подкислением экстракта до pH≈1–2. Селективность определения НА в присутствии анилина достигалась проведением экстракции при pH

исходного раствора ≈1–2 (анилин практически не извлекается).

При 100-кратном концентрировании возможно определение НА на уровне 10 мг/дм^3, ошибка не превышает 10%, продолжительность анализа 35 мин. Правильность полученных результатов проверяли методом «введено-найдено».

3С39

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙИЗ ВОЗДУХА С ПРИМЕНЕНИЕМ СИСТЕМ “ТЕРМОРАСШИРЕННЫЙ ГРАФИТ – ЖИДКАЯ ФАЗА”

Н.Н. Петров, Н.В. Киселева

Кубанский государственный университет, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149,
:analyt@chem.kubsu.ru

Одной из общих проблем хроматографического анализа воздуха на содержание органических микропримесей является получение аналита в удобной для анализа форме. Абсорбционные методы концентрирования позволяют получить аналит в жидкой форме без длительной пробоподготовки, однако они имеют невысокие коэффициенты концентрирования.

Улучшить аналитические характеристики можно за счет применения в качестве носителя жидкой фазы инертной низкоплотной твердой матрицы с большой емкостью по растворителю, обеспечивающей удерживание его объема в потоке газа.

В данной работе изучено концентрирование летучих органических соединений из воздуха при 25°C в динамическом режиме на системах “терморасширенный графит – жидкая фаза”, стабилизированных в газовоздушном потоке.

В качестве жидкой фазы использовали этиленгликоль, н-деканол, бензиловый спирт. Исследования проводили на модельных газовых смесях бензола, этилацетата, этилового спирта, гексана. Вещества детектировали на газовом хроматографе Carlo Erba GS 6000 с пламенно-ионизационным детектором.

Показано влияние степени уплотнения терморасширенного графита, содержания жидкой фазы в объеме твердой матрицы на величины объемов до проскока исследованных органических соединений.

Проведено экспериментальное сравнение эффективности исследованных жидко-твердофазных систем с абсорбционными с этими же жидкими фазами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 03-03-96542

Секция 4.
Вещественный анализ

Устные доклады

4У1

РОЛЬ И МЕСТО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА ПРИ ИЗУЧЕНИИ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА МИНЕРАЛОВ И РУД

Г.А. Сидоренко

ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья (ФГУП ВИМС), 119017,г. Москва, Старомонетный пер., д. 31, vims@df.ru

При анализе вещественного состава горных пород, руд и продуктов их технологического передела оценивается содержание в них не только элементов, но и минеральной формы нахождения элементов, фазовый анализа объекта. Эта информация чрезвычайно важна для оценка качества руды, и определения пути извлечения полезного компонента. К решению этой задачи в настоящее время привлекаются более десяти принципиально различных методов, от простейших минералогических анализов под бинокулярным микроскопом до ЯГР-спектроскопии. Разнообразие методов обеспечивает контроль качества анализа путем межметодных экспериментов. Однако именно "межметод" обнаруживает необходимость пристального внимания к конкретным фазам руд и пород, особенностям свойств и состава которых могут привести к несопоставимости результатов анализов, выполненных различными методами.

1. Так, при элементном анализе шлихов Ti-Zn-россыпей определяется содержание Cr_2O_3, РКФА-содержание хромита, по формуле которого пересчитывается содержание Cr_2O_3. РКФА дал содержания оксида, существенно превышающее допустимую погрешность. Причина расхождения – взятая для пересчета данных РКФА на оксид формула минерала. Правильный выбор пересчетной формулы снимает расхождения результатов двух видов анализа.

2. При аттестации СОФСа "Кальцит" методом РКФА оценено содержание не только кальцита $CaCO_3$, но тесно ассоциирующего с ним доломита $CaMg(CO_3)_2$. Привлеченный как «межметодный» контроль химический анализ дал более высокое содержание MgO в сравнении со значениями, пересчитанными по данным РКФА. Ответ на вопрос: какой метод "ошибается" дала электронная микроскопия.

3. Дифрактометрически определен уранотирцит как примесь в ураноспините. Однако спектральный анализ при большом избытке урана не позволяет обнаружить барий. При элементном анализе он может быть «скрыт» кальцием, вместе с которым осаждается из раствора.

4У2

МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ Fe^{57} И Sn^{119} В ИЗУЧЕНИИ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

В.В. Коровушкин

Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья(ВИМС), 119017, Москва, Старомонетный пер. 31, vims@df.ru

На основе мессбауэровской (ЯГР) спектроскопии разработаны методики фазового анализа железо- и оловосодержащих руд, пород и технологических продуктов. Методики позволяют диагностировать железо- и оловосодержащие фазы и определять в них содержание железа и олова. При этом в практике мессбауэровской спектроскопии впервые использован метод внутреннего стандарта. Содержание указанных элементов в фазе определяется как

$$C_i = K_i C_{ст} S_i/S_{ст},$$

где C_i - содержание железа или олова в искомой фазе, $C_{ст}$ - содержание железа или олова в стандарте, K_i - коэффициент пересчета, определяемый экспериментально по ЯГР-спектрам искусственных смесей, S_i, $S_{ст}$ - площади спектров от Fe искомой фазы и стандарта.

В качестве стандартов при определении содержаний железа использованы α-Fe_2O_3 и α-Fe, а при определении олова – β-Sn. Относительный характер определения содержания этих элементов позволяет избежать эффекта влияния нерезонансного поглощения за счет матрицы минерала. Методики позволяют определять содержание железа – магнетита, гематита, ильменита, пирита, ряда силикатов, минералов людвигит-вонсенитовой и гулсит-пайгеитовой серий; олова – касситерита, гидростанната, варламовита, станнина, малаяита и изоморфного олова боратов. Методики

утверждены Научным советом по методам минералогических исследований (НСОММИ).

Разработанные методики, выявленные кристаллохимические и магнитные характеристики, а также валентные состояния железа и олова в минералах использованы при решении задач структурной, поисковой и технологической минералогии: определении новых минеральных разновидностей минералов (гидростанната с Fe^{3+}, сульфид Fe^{3+}, железистый шафрановскит), новых данных о минералах (зюссит, пирротин, варламовит); оценке вертикальных параметров, эндогенного борного оруденения, вертикальной и латеральной зональности на месторождениях хрома, выявлении нового поискового признака на нефть и газ; установлении типов железо-титановых, тантало-ниобиевых, борных, олово-борных руд и их технологических свойств.

4У3

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВРАЩАЮЩИХСЯ СПИРАЛЬНЫХ КОЛОНОК ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПОДВИЖНОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ

О.Н. Катасонова, П.С. Федотов, В.К. Карандашев, Б.Я. Спиваков

Институт геохимии и аналитичекой химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19, ccc@geokhi.ru

В последние годы мониторинг окружающей среды стал одной из основных задач современной экологии. Особое место в системе мониторинга занимает проблема загрязнения почв. Среди многочисленных групп загрязняющих веществ следует выделить тяжелые металлы. Для оценки их негативной роли в разных природных средах важно определять формы их нахождения, так как микроэлементы могут присутствовать не только в виде ионов и растворенных низкомолекулярных соединений, но и могут быть связаны с макромолекулами и твердыми частицами.

В настоящей работе предложен комплексный подход к изучению распределения форм элементов в почвах. Разделение почвенных частиц по гранулометрическому составу (на илистую, пылеватую и песчаную фракции) проводили во вращающихся спиральных колонках (ВСК). Экстрагирование различных по подвижности и биологической доступности форм тяжелых металлов из каждой фракции проводили также с использованием ВСК. В данном случае анализируемую фракцию почвы удерживали в колонке в виде неподвижной фазы при непрерывном прокачивании через нее водных растворов минеральных солей, кислот и комплексообразующих реагентов. Состав элюента изменяли ступенчато в соответствие со схемой Керстнера-Ферстнера. Согласно этой схеме выделяют следующие формы тяжелых металлов: обменную; карбонатную; элементы, связанные с оксидами марганца; элементы, связанные с оксидами железа и алюминия; сульфидная/органическая форма. Первые три формы являются наиболее доступными, и, следовательно, опасными для живых организмов.

Следует отметить, что использование ВСК дает возможность проводить анализ образца почвы на содержание различных форм тяжелых металлов в соответствии с его гранулометрическим составом за 1-2 дня. Потери образца сводятся к минимальным, процесс выделения форм металлов может быть автоматизирован. Определение содержания различных форм элементов в глинистой, пылеватой и песчаной фракциях позволяет получить детальную картину распределения тяжелых металлов и оценить их подвижность, доступность и потенциальную опасность для окружающей среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-03-32837).

4У4

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕДОКС СВОЙСТВ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПУТИ РАЗВИТИЯ

Г.М. Сергеев*, М.С. Пискунова**

** Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.*

*** Нижегородская государственная медицинская академия, 603005, Нижний Новгород, пл. Минина, д.10/1. Pimar@mail.nnov.ru*

Актуальной задачей является определение различных форм существования малых количеств разновалентных серы, селена, теллура, мышьяка и некоторых других элементов, а также ионов или молекулярных частиц тио-

соединений, аминов, фенолов и их производных в многокомпонентных смесях.

С целью увеличения специфичности и чувствительности определения указанных веществ методом экстракционной фотометрии предлагается использовать редокс свойства металлокомплексов сурьмы(V), хрома(VI) и олова(II). Исследовано около ста потенциальных окислителей (или восстановителей) различной природы. Теоретически обосновано научное прогнозирование возможностей рекомендуемых двухфазных окислительно-восстановительных реакций.

Обсуждаются результаты систематических исследований формирования аналитического сигнала редокс взаимодействий серы(II, IV), селена(IV, VI), теллура(IV, VI), мышьяка(III, V) в области концентраций 10^{-5} – 10^{-2} мкг/мл в присутствии сопутствующих ионов. Границы определяемых содержаний анионов тиосоединений, амино(окси)фенолов, нафтолов находятся в этом же диапазоне. Молекулярные формы аминов контролировали, применяя малополярные апротонные растворители. Относительная погрешность не превышает 20%.

Различный диапазон фиксируемых концентраций, обусловленный природой определяемого компонента, выбором реагента и среды позволяет выполнить избирательный анализ производственных и сточных вод, содержащих нефтепродукты; органических растворителей (элементная сера, пероксиды), химически чистых веществ (разновалентные элементы, изомерный состав соединений), фармпрепаратов (алкалоиды, антибиотики, витамины) и других объектов.

Предлагаются пути развития вещественного анализа с использованием редокс свойств металлокомплексов в двухфазных системах.

4У5

МЕТОДЫ СТЕХИОГРАФИИ В ОПРЕДЕЛЕНИИ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

В.В. Малахов

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 5, : malakhov@catalysis.nsk.ru

Методы стехиографии – это методы определения химических соединений в сложных смесях по их фундаментальному признаку – стехиометрии элементного состава. Такие методы не нуждаются в эталонных образцах индивидуальных соединений. Основное внимание уделено методу дифференцирующего растворения (ДР) – стехиографическому методу фазового анализа многоэлементных многофазовых твердых веществ - от природных минералов и аэрозолей до функциональных материалов со специфическими химическими и физическими свойствами (кристаллы, керамика, порошки, тонкие пленки, композиты, наноразмерные образования).

Обсуждаются условия и результаты фазового анализа, в т.ч. экспрессного и микрофазового, кристаллических и/или аморфных веществ, содержащих фазы постоянного и переменного состава. Приводятся примеры определения состава поверхности и послойного фазового анализа различных объектов, в т.ч. кристаллов и тонких пленок. Обсуждаются результаты физико-химических исследований с помощью метода ДР, относящиеся к характеристике реакционной способности твердых фаз и к исследованию кинетики твердофазных превращений. Рассмотрен препаративный вариант метода ДР, используемый для прецизионного корректирования фазового состава веществ и материалов при определении их структуры и свойств дифракционными методами, методами ИК, ЯМР, электронной микроскопии, другими химическими и физическими методами.

Обсуждаются новые аспекты теории процессов ДР: их эффективность и селективность, возможность и условия перехода от инконгруэнтного к конгруэнтному характеру растворения твердых фаз, условия перегрузки реактора стехиографа и др.

Частая непредсказуемость хода процессов приготовления материалов с заданными свойствами во многом обусловлена низким уровнем достоверности сведений о фазовом

составе веществ. В этих случаях, как и в различных иных ситуациях, применение безэталонных количественных стехиографических методов может существенно способствовать быстрому решению различных задач как материаловедения, так и других областей науки и практики.

4У6

МЕТОДЫ ВЕЩЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЗА ХИМИЧЕСКИМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ И ПРОЦЕССАМИ МАССОПЕРЕНОСА ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ В ВОДНЫХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯХ ТЕПЛОВЫХ И АТОМНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

А.А. Ефимов*, Л.Н. Москвин**,
В.Г. Семенов**, О.Ю. Пыхтеев*

* *ФГУП "НИТИ им.А. П.Александрова", 188540 г.Сосновый Бор Ленинградской обл., efimov@sbor.net*
** *Санкт-Петербургский государственный университет, г.Санкт-Петербург Ст.Петергоф Университетский пр. д.26*

Существующие подходы к наблюдению за процессами коррозии энергетического оборудования, основанные на данных элементного анализа, недостаточно информативны как для ретроспективного анализа причин его коррозионных повреждений, так и для оперативного вмешательства в технологические процессы и принятия адекватных решений. В качестве альтернативы предлагаются методы вещественного анализа, позволяющие наблюдать за химическими превращениями соединений железа(III) в водном теплоносителе и процессами их массопереноса. Метод гель-хроматографии на сефадексах позволяет проследить за процессами гидролитических превращений от равновесных продуктов гидролиза (РПГ) до полимеров с различной ядерностью. При этом дополнительную информацию о составе гидроксокомплексов можно получить из электронных спектров поглощения (ЭСП). Информацию о переходах от полимерных продуктов гидролиза к гидролитическим осадкам позволяет получить метод микрофильтрации через мембраны с узкой дисперсией пор по размерам.

Для определения фазового состава взвесей в теплоносителе, а также рыхлых отложений наиболее предпочтительно использование различных вариантов мессбауэровской спектроскопии, которая открывает широкие возможности для идентификации железосодержащих фаз, образующихся на поверхностях энергетического оборудования.

4У7

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ В НЕСТАНДАРТНЫХ УСЛОВИЯХ

В.Н. Стрекаловский, Э.Г. Вовкотруб,
А.Б. Салюлев, И.Д. Закирьянова

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, Екатеринбург, С. Ковалевской 22, Vstrek@ihte.uran.ru

В современных условиях все шире используются и исследуются процессы (реакции), протекающие при нестандартных условиях, в частности, при повышенных температурах и давлениях, часто в агрессивной среде. Поэтому вещественный анализ in situ становится все более необходимым.

Существенную помощь в этом случае может оказать метод лазерной КР–спектроскопии, поскольку он позволяет исследовать образцы, находящиеся непосредственно в легкодоступных запаянных стеклянных (кварцевых) трубках и капиллярах в диапазоне частот от 100 до 500 $см^{-1}$, в котором, как правило, находятся характеристические частоты колебаний у различных галогенид-содержащих частиц (молекул, комплексных ионов и т.п.). Отметим, что кварцевое стекло – один из самых коррозионностойких материалов, может эксплуатироваться при температурах до 1200-1400°С, а контейнеры из него способны выдерживать внутренние давления до 100÷200 атм.

В ИВТЭ УрО РАН отработаны методические приемы такого вещественного анализа, применительно к хлоридам, на базе Раман-спектрометров Microprobe MOLE, Renishaw-1000 и ДФС-24. Спектры КР образцов, находящихся в агрессивной среде жидких, газообразных или легколетучих реагентов (Cl_2, HCl, $TiCl_4$, PCl_5 и др.) при различных температурах и давлениях исследуются через стенки запаянных кварцевых ампул и капилляров в высокотемпературных печах, в макро-камере или под микроскопом спектрометра. Отработаны также приемы локального распределительного вещественного анализа гетерогенных реакционных образцов на выбран-

ных микроучастках. Неразрушающий контроль образцов позволяет многократно варьировать условия проведения опытов в одном и том же запаянном приборе. Дополнительные возможности открывает разработка микропечи, позволяющей подключать КР-микроскоп для вещественного анализа при высоких температурах образцов, помещенных в стеклянные капилляры малых размеров и использование волоконных световодов.

Даны примеры вещественного анализа хлоридов при различных условиях.

4У8

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ВЕЩЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМ ПРИСУТСТВИЯ КИСЛОРОДА, АЗОТА И УГЛЕРОДА В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛАХ

К.В. Григорович

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119991 Ленинский пр. 49, grigorov@ultra.imet.ac.ru

Содержание кислорода, азота, углерода и характер распределения неметаллических включений (НВ) в значительной степени определяет качество металлов и сплавов. В то время как содержание газообразующих примесей в объеме компактного вещества оказывает определяющее влияние на полезные свойства материалов, для порошков могут иметь решающее значение поверхностно сорбированные газы и окисные пленки. Содержание газообразующих примесей и форм их присутствия в порошках может изменяться в широких пределах и зависит от множества факторов, таких как химическое сродство материала, величина удельной поверхности порошка, его гранулометрический состав, технология получения и способы хранения.

Фракционный газовый анализ (ФГА) представляет модификацию процессов определения содержания кислорода и азота методом восстановительного плавления в графитовом тигле в токе несущего газа. Развитие идеологии метода ФГА и оригинального программного обеспечения для обработки данных дало возможность определять не только общее содержание газообразующих примесей в компактных образцах и порошках, но также содержание различных форм присутствия в материалах. На газоанализаторе ТС-600 фирмы LECO проведены исследования образцов сталей, УДП порошков металлов - никеля, кобальта, вольфрама, молибдена, ниобия, тантала, карбидов - WC, NbC, B_4C, нитридов - Si_3N_4, AlN, TaN, NbN, оксидов - Al_2O_3, SiO_2. Продемонстрирована возможность количественного определения включений оксидов алюминия в различных сталях. Показана корреляция полученных результатов с данными количественной металлографии.

Показана эффективность применения методов вещественного анализа для определения форм нахождения углерода в нанопорошках карбида вольфрама полученных методами плазмохимии, для контроля качества и оптимизации технологии их получения.

4У9

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФРАКЦИОННОГО ГАЗОВОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМ ПРИСУТСТВИЯ КИСЛОРОДА В СТАЛЯХ И СПЛАВАХ

С.С. Шибаев, А.А. Горохов, П.В. Красовский, К.В. Григорович

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119991, Москва, Ленинский пр. 49, shibaev@ultra.imet.ac.ru

Метод восстановительного плавления в потоке газа-носителя применен для определения химических форм кислорода в нержавеющей стали типа Х18Н10, раскисленной разными количествами алюминия. Установлено влияние алюминия на общее содержание кислорода, а также на содержание кислорода в форме включений Al_2O_3. Показано, что доля кислорода, связанного во включения Al_2O_3, максимальна в интервале концентраций алюминия в сплаве от 0,02 до 0,05 %. Правильность определения подтверждена сопоставлением полученных результатов с данными методов микрорентгеноспектрального и металлографического анализа. Экспериментальная часть исследования включала выплавку образцов синтетических сплавов нержавеющей стали с различными концентрациями алюминия; разработку методики проведения фракционного газового анализа, проведение фракционного анализа на содержание кислорода в сплавах; проведение металлографического анализа оксидных вклю-

чений; установление правильности идентификации форм кислорода методом восстановительного плавления сопоставлением с данными других методов исследования. Методом фракционного газового анализа определено содержание кислорода в основных неметаллических включениях в нержавеющей стали промышленного производства.

Разработаны также методики фракционного газового анализа оксидных неметаллических включений в кордовой, рельсовой и электротехнической сталях. Исследованы образцы сталей промышленного производства, и определены основные типы оксидных включений в них.

Показана высокая точность определения химических форм кислорода в исследованных сталях методом фракционного газового анализа и применимость метода для анализа промышленных марок сталей.

СТЕНДОВЫЕ СООБЩЕНИЯ

4C10

О ФОРМАХ НАХОЖДЕНИЯ ХРОМА(III) В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ, ДОННЫХ ОСАДКАХ И ПОЧВАХ

С.Д. Хушвахтова, И.Я. Кощеева, В.Н. Данилова, В.В. Левинский

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19, varshal@geokhi.ru

В зоне действия предприятий кожевенной, красильной промышленности и других производств значительное влияние на экологическое состояние окружающей среды оказывает хром(III). Поведение хрома(III) в почвах, водах, донных отложениях в значительной мере определяется его взаимодействием с гумусовыми кислотами. При взаимодействии хрома с фульвокислотами (ФК) образуются высокомолекулярные, хорошо растворимые комплексные соединения - фульваты хрома(III) со значением условной (зависящей от pH) константы устойчивости: lgβ=5,75. При взаимодействии элемента с другой, более высокомолекулярной и малорастворимой совокупностью гумусовых веществ - гуминовыми кислотами (ГК) - происходит концентрирование хрома за счет сорбции по тому же механизму комплексообразования со значениями условных констант сродства сорбционных центров ГК по отношению к ионам хрома(III): lgβ=3,72.

Миграционное поведение хрома в реальных природных условиях определяется конкурентным взаимодействием его с фульво- и гуминовыми кислотами. Трехкомпонентная система Cr(III)-ФК-ГК исследовалась в вариантах установления равновесия как “сверху” - в присутствии постоянной навески беззольных ГК и одновременного введения в систему хрома(III) и ФК, так и “снизу” - при взаимодействии навески гуматов хрома(III) с нарастающей концентрацией ФК. Оба типа взаимодействия рассматривались при двух значениях pH: 5,0 и 3,0. Коэффициент распределения хрома в системе при установлении равновесия “сверху” уменьшается от $9{,}0\cdot10^3$ в отсутствие ФК до $8{,}5\cdot10^2$ при концентрации ФК=300 мкг/мл (pH 5,0). Подобная же зависимость наблюдается в эксперименте при pH 3,0 (K_d изменяется от $4{,}8\cdot10^3$ до $6{,}6\cdot10^2$) и при изучении десорбции хрома (III) с ростом концентрации ФК в растворе (K_d в присутствии ФК уменьшается на 1,5-2 порядка).

4C11

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ СВИНЦА В ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВАХ

Е.Ю. Савонина, П.С. Федотов

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19, ccc@geokhi.ru

Для фракционирования различных по подвижности и биологической доступности форм элементов в почвах и донных отложениях обычно используют длительные и трудоемкие методики последовательного экстрагирования. Предполагается, что при воздействии на твердый образец селективных экстрагентов можно моделировать изменения условий окружающей среды, при которых «высвобождаются» элементы, связанные с теми или иными компонентами почвы.

Использование вращающихся спиральных колонок (ВСК) дает возможность предложить принципиально новый подход к проведению процесса последовательного экстрагирования. Твердый измельченный образец удерживается в колонке (под действием цен-

тробежных сил) при прокачивании через нее различных водных растворов солей и комплексообразующих реагентов, необходимых для последовательного выделения различных форм элементов.

В настоящей работе динамическое экстрагирование в ВСК использовано при фракционировании форм свинца (одного из наиболее токсичных тяжелых металлов) в образцах почв, отобранных в непосредственной близости от Саратовского завода свинцовых аккумуляторов. Фракционирование проведено в проточном режиме в соответствии с трехстадийной схемой, рекомендованной Европейской комиссией по стандартам. Согласно этой схеме выделяют обменную/кислоторастворимую, восстанавливаемую и окисляемую фракции. Показано, что в ряде образцов содержание свинца в наиболее доступной обменной/кислоторастворимой форме на порядок превышает предельно допустимые значения валового содержания свинца в почвах (20 - 32 мг/кг).

ВСК дают возможность проводить анализ образца в проточном режиме за 3-4 часа. Изучение кривых элюирования позволяет получить дополнительную информацию о кинетике возможной мобилизации элементов в почвах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-03-32837).

4C12

ПРИМЕНЕНИЕ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТА СВИНЦА(II) В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Н.В. Щеглова, В.Ю. Иванов, Т.В. Попова, Л.П. Каменова

Марийский государственный университет, 424000 Республика Марий Эл, г.Йошкар-Ола, пл.Ленина,д.1, tvpopova@marsu.ru

Двухколоночная ионная хроматография и спектрофотометрия применены для изучения реакции комплексообразования и оценки кинетических и термодинамических характеристик устойчивости ЭДТА-комплексоната свинца(II) в щелочных средах. Спектрофотометрическое исследование состояния хелата свинца(II) с ЭДТА в щелочной среде осложнено конкурирующей реакцией образования гидроксокомплекса. Электронные спектры поглощения ЭДТА-комплексоната и гидроксокомплекса свинца(II) характеризуются максимумами с близкими длинами волн, что весьма затрудняет изучение образующегося в кислой и устойчивого в щелочной среде хелата. По результатам спектрофотометрического изучения состояния ионов свинца(II) при различных значениях pH раствора предложены схема реакции гидролиза катионов металла и состав образующихся комплексных анионов, рассчитана константа гидролиза. При введении гидроксокомплекса свинца(II) в хроматографическую систему его удерживания на сорбенте не наблюдалось, в то время как ЭДТА-комплексонат образует хроматографический пик, хорошо отделяемый от пика, соответствующего аниону ЭДТА. Это позволило определить соотношение основных компонентов и состав координационной сферы образующихся в щелочной среде хелата свинца(II) методами насыщения и изомолярных серий. Изучение влияния концентрации и pH карбонатного элюента на удерживание ЭДТА-комплекса свинца(II) показало, что исследуемый хелат в применяемой хроматографической системе проявляет свойства двухзарядного аниона. На основании спектрофотометрических исследований и ионохроматографических данных проведено моделирование реакции комплексообразования свинца(II) с ЭДТА в щелочной среде и установлено существование полностью депротонированного комплексоната свинца(II) с ЭДТА с соотношением метал : лиганд в координационной сфере, равным 1:1.

4C13

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БАЙКАЛЬСКИХ ГУБОК С КАМЕННЫМ СУБСТРАТОМ

Л.Ф. Парадина*, А.Н. Сутурин*, Л.А. Павлова**, Н.Н. Куликова*, Н.А. Семитуркина*, И.В. Ханаев*, И.В. Таничева*

** Лимнологический институт СО РАН, 664033, Иркутск, а/я 4199, paradina@lin.irk.ru*

*** Институт геохимии СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а.*

Поступление биогенных элементов из горных пород в водную экосистему и использование их гидробионтами оз. Байкал исследовано методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и рент-

геноспектрального микроанализа (РСМА). Образцы отобраны на каменистой литорали (Южный Байкал, мыс Березовый) с нескольких глубин в разные сезоны года.

Распределение губок по каменистому дну зафиксировано с помощью подводного фотоаппарата NIKONOS-V, оснащенного стандартным набором оборудования SEA&SEA. По фотографиям определены петрографические типы горных пород, площадь проективного покрытия дна губкой. Выделены типы пород, которые губки предпочитают заселять.

Методом РСМА изучен минеральный состав породы неразрушенной части образца, граничного слоя порода-губка, включений, найденных в теле ветвистой губки по разрезу от основания до верхушки, определен состав спикул губок видов *L baicalensis, S. papyracea, B. bacillifera, L. incrustans*. Измерения выполнены на микроанализаторе Superprobe-733, в режиме волновой дисперсии, и на электронном микроскопе LEO-1430VP с помощью энергодисперсионной приставки INCA-ENERGY-300.

Содержание макро и микроэлементов (Na, Mg, Al, P, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Nb, Mo, Cd, Cs, Ba, La, Ce, W, Pb, Th, U) в байкальских губках, каменном субстрате, придонной и поверхностной воде определено методом ИСП-МС на приборе “PlasmaQuad PQ2^{+}”. Методики пробоотбора, пробоподготовки и анализа разработаны авторами.

Согласно полученным результатам, на каменистой литорали оз. Байкал происходит сложное взаимодействие каменного материала и байкальской воды с активным участием бентосных гидробионтов. Одновременно с процессом гидролиза пород губки извлекают из пород и накапливают в своем составе широкий спектр макро- и микроэлементов.

4C14

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ КОМПОНЕНТОВ В СУЛЬФИДАХ И СУЛЬФОФТОРИДАХ РЗЭ

Н.А. Чивирева, Н.Н. Голик, И.В. Стоянова, В.П. Антонович

Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, 65080, Одесса, Люстдорфская дорога, 86; antonovich@te.net.ua

Функциональные свойства новых материалов на основе сульфидов (LnS, Ln_2S_3) и сульфофторидов (LnSF) РЗЭ, используемых для тонкопленочных покрытий ИК-оптических устройств, зависят от стехиометрии соответствующих соединений, наличия в них разновалентных форм РЗЭ, иных, кроме сульфидной, форм серы. Предложенные ранее редоксметрические методы определения содержаний Ln(II) и S^{2-} в различных неорганических соединениях РЗЭ применимы только для систем, содержащих единственный восстановитель. Применение неразрушающих физических методов анализа к образцам, содержащим одновременно Ln(II) и S^{2-}, затруднено из-за отсутствия адекватных стандартных образцов химического состава. На примере ряда Ln_2S_3·Ln(II) и LnSF·Ln(II), прошедших высокотемпературную обработку, найдена возможность обнаружения и количественного определения Ln(II) и иных форм серы, кроме S^{2-}, по сопоставлению данных о содержаниях общей серы ($S_{общ}$) и суммы восстановителей S^{2-} и Ln(II) ($\Sigma_{вос.}$) при отсутствии в образцах элементной серы. Содержание $S_{общ.}$ находили гравиметрически после переведения всех форм серы в SO_4^{2-} при растворении образцов в 40% NaOH в присутствии H_2O_2. Установлено, что условия получения $BaSO_4$ исключают его загрязнения труднорастворимыми BaF_2 и LnF_3. Содержание $\Sigma_{вос.}$ определяли после обработки образцов в слабокислой среде раствором иода, титруя его избыток тиосульфатом:

$S^{2-} + J_2 = 2J^- + S^0$;

$2Ln^{2+} + J_2 = 2Ln^{3+} + 2J^-$

Установлено, что в образцах YSF после вакуумного напыления и NdSF, образованного в расплаве KCl-NaCl, $S_{общ}=\Sigma_{вос.}$, что говорит о присутствии в образцах серы преимущественно в виде S^{2-} и отсутствии в них Ln^{2+}. При $S_{общ} < \Sigma_{вос.}$ в образцах сульфидов европия, иттербия содержания Ln^{2+} достигают 50-60%, что согласуется с данными рентгенофазового анализа.

При анализе остатков сульфофторидов неодима и тулия после их вакуумного напыления или высокотемпературной обработки найдено существенное превышение $S_{общ.}$ (19.21±0.33)% и (15.16±0.44)% по сравнению с $\Sigma_{вос.}$ (14.82±0.28 и 12.02±0.28)% для NdSF и TmSF, соответственно. Этот факт можно объяснить присутствием в образцах полисульфидов лантанидов (которые не титруются J_2), образовавшихся в результате реакции:

$4LnSF \rightarrow Ln_2S_2F_4 + LnS_2$

4C15

АТТЕСТАЦИЯ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА ДЛЯ ФРАКЦИОННОГО ГАЗОВОГО АНАЛИЗА (ФГА)

К.В. Григорович*, П.В. Красовский*, С.Б. Шубина**

** ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, 117334, Москва, Ленинский пр.49, admin@leco.ru*
***ГНЦ РФ ОАО»УИМ» 620219,. Екатеринбург, ул. Гагарина 14, uim@ural.ru*

Для исследования качества металла, в частности рельсовых, шарикоподшипниковых, кордовых и других сталей, полезна информация не только об общем содержании кислорода, но и о количестве отдельных оксидных включений.

Современные приборы фирм LECO, Eltra и др. в принципе позволяют в процессе анализа «разделить» экстремумы на общей кривой экстракции (эвалограмме) кислорода. Однако в настоящие время программа разделения и идентификации оксидных фаз (ФГА) практически реализуется на приборе фирмы LECO TC-600. В связи с конкретными требованиями нормативной документации для метрологического обеспечения ФГА аттестовано содержание оксида алюминия, как дополнительной метрологической характеристики ряда ГСО в том числе стали шарикоподшипниковой ШХ-15.

Группа углеродистых и низколегированных сталей, к которой относятся и стали транспортного назначения, и сталь ШХ-15 анализируется методом восстановительного плавления в инертном газе по общей методике, поэтому для всей группы сталей достаточен с целью контроля точности ФГА хотя бы один ГСО.

Аттестация выполнена по результатам многолетних исследований на приборе LECO TC-436, а так же по данным, полученным на приборе LECO TC-600 с достаточным количеством независимых результатов в лабораторных и производственных условиях.

Установлены факторы, влияющие на результаты анализа, форму и положение полученных «пиков» на эвалограммах, соответствующих различным кислородсодержащим фазам, в том числе – оксиду алюминия. Температуры начала и максимума экстракции оксида алюминия (и других фаз) воспроизводятся с весьма высокой точностью.

Характеристики погрешности ФГА и погрешность (неопределенность) аттестованного (опорного) значения СО соответствуют требованиям действующей нормативной документации.

4C16

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДИДА, ИОДАТА И ПЕРИОДАТА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМ КИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПО РЕАКЦИИ СЕНДЕЛА-КОЛЬТГОФА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИФЕНИЛАМИН-n-СУЛЬФОКИСЛОТЫ

О.М. Трохименко, В.Н. Зайцев

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, 01033, Киев, ул. Владимирская, 64,
trohimenko@univ.kiev.ua

Для определения йода в виде йодида широко используется реакция Сендела-Кольтгофа – катализируемое иодид-ионами взаимодействие между As(Ш) и Ce(IV). В данной работе предложено использовать дифениламин-n-сульфокислоту (ДФАСК) для определения остаточной концентрации Ce(IV) и изучена возможность определения различных форм йода при их совместном присутствии.

Установлено, что в среде 0,8-2,5 моль/дм^3 серной кислоты образуется устойчивый во времени продукт окисления ДФАСК Ce(IV) зеленого цвета с λ_{max} 410 и 750 нм, что по кислотности среды включает условия протекания реакции Сендела-Кольтгофа. Пропорциональная зависимость между содержанием Ce(IV) в растворах и оптической плотностью зеленого продукта окисления ДФАСК с λ_{max}=750 нм позволяет использовать этот реагент для определения снижения концентрации Ce(IV) в упомянутой реакции.

Иодид предложено определять по реакции Сендела-Кольтгофа с использованием ДФАСК для индикации снижения концентрации Ce(IV) в присутствии других форм иода,

используя тот факт, что иодат и периодат неактивны в этой реакции как катализаторы. Сумму иодида, иодата и периодата определяли после восстановления последних до каталитически активной формы, используя As(III). Изучена кинетика восстановления иодата и периодата в зависимости от их концентрации, концентрации As(III) и температуры растворов.

Сумму иодида и иодата определяли после связывания периодата в комплекс с молибдатом состава $[I(Mo_6O_{24})]^{5-}$ и восстановления иодата As(III) до иодида.

Предложены методики определения иодида и иодата в смесях $[I^-]/[IO_3^-]$=10:1 и 1:10 и иодида, иодата и периодата в смесях $[I^-]/[IO_3^-]/[IO_4^-]$ 1:10:10 и 10:1:1 при $c_{I^-} = 7\times10^{-8}$ моль/дм^3.

Секция 5.
Анализ в потоке

Устные доклады

5У1

ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННЫЙ ЭЛЕКТРОАНАЛИЗ: ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ НА ХЕМОРЕЦЕПТОРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Л.К. Шпигун, В.К. Лунина

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Ленинский просп., 31. shpigun@igic.ras.ru

Электрохимические принципы детектирования находят все более широкое применение в проточно-инжекционном анализе (ПИА). При этом проблема определения следов тяжелых металлов в многокомпонентных растворах стимулирует интерес к сочетанию ПИА с методами инверсионной вольтамперометрии (ИВА). Несмотря на то, что впервые такое сочетание было реализовано еще в 1983 г., большинство работ в этой области относится к ПИ детектированию d-металлов на ртутных электродах в присутствии комплексообразующих реагентов методом катодной ИВА. Очевидно, что фундаментальные исследования в этой области должны базироваться на выборе материала индикаторного электрода и конструкции электрохимической ячейки (ЭХЯ), а также на оптимизации рабочих параметров ПИ системы.

Для реализации инверсионно-вольтамперометрического детектирования предложена ПИ система с ЭХЯ, расположенной в инжекционном блоке. В качестве индикаторного электрода использованы хеморецепторные пленочные электроды (ХПЭ), изготовленные посредством электроокислительной полимеризации полифенолов на стеклоуглероде (СУ). Предложенная система обеспечивала как получение ХПЭ в режиме *online*, так и периодическую смену матричного раствора (анализируемый раствор – фоновый электролит) при инверсионно-вольтамперометрических измерений.

На основе проведенных исследований разработан ПИ метод анодного ИВА определения олова с использованием поли(полипирогаллол)-СУ-электрода, который успешно применен для анализа консервированных фруктовых соках без предварительного разложения пробы. Производительность анализа – 10 определений в час.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН.

5У2

МЕТОДЫ МНОГОМЕРНЫХ КАЛИБРОВОК ДЛЯ ОБРАБОТКИ ДИНАМИЧЕСКОГО ОТКЛИКА ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОЙ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ

А.М. Рудницкая, К.А. Легин, А.В. Легин, Ю.Г. Власов

Лаборатория химических сенсоров, Санкт-Петербургский Университет, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9, andrew@KL13930.spb.edu, www.electronictongue.com

Хемометрика широко используется в настоящее время для обработки химических данных, получаемых с помощью разных аналитических приборов. В частности, хемометрические методы являются существенной частью мультисенсорных систем для анализа жидкостей и газов – электронных языков и носов соответственно. Такие системы основаны на использовании массивов слабо селективных или перекрестно-чувствительных сенсоров, способных откликаться на несколько компонентов многокомпонентной среды одновременно. Очевидно, что для получения аналитической информации из результатов измерений с мультисенсорными системами необходимо применение хемометрических методов.

Данная работа посвящена применению методов многомерных калибровок для обработки данных проточно-инжекционной мультисенсорной системы (ПИМС) на основе потенциометрических сенсоров. Обычно при измерениях с потенциометрическими сенсорами регистрируется только один сигнал для каждого сенсора, а именно - значение равновесного или стационарного потенциала относительно электрода сравнения. В проточно-инжекционных системах традиционно используют тоже только одно значение – разность потенциалов сенсора в фоновом растворе и максимального значения в пробе (т.е. высоту пика), хотя измерения проводятся практически непрерывно. Временная зависимость потенциала сенсора при прохождении пробы через ячейку может давать до-

полнительную информацию о взаимодействии сенсора с компонентами раствора и, следовательно, содержит дополнительные сведения о компонентах пробы. В настоящей работе для обработки стационарных и динамических откликов ПИМС применяли различные методы многомерных калибровок, в том числе и получившие распространение в последние годы n-векторные. Установлено, что использование динамического отклика ПИМС позволяет повысить точность определения концентраций растворенных веществ в многокомпонентных средах.

5У3

ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОГО АНАЛИЗА НА ОСНОВЕ МАССОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫХ СЕНСОРОВ

М.В. Милонов, Т.Н. Ермолаева

Липецкий государственный технический университет, 398600, г. Липецк, ул. Московская, 30, mike@stu.lipetsk.ru

Разработка средств для экспрессного и мобильного определения токсичных и биологически активных веществ имеет большое значение. В настоящее время появились тенденции получения результатов в режиме реального времени с использованием малогабаритных мобильных приборов, в которых в качестве детекторов используются сенсоры различной природы.

Предложена информационно-измерительная система на базе массочувствительных проточных пьезокварцевых сенсоров для определения в газовых и жидких средах различной плотности и вязкости биологически активных и токсичных веществ на уровне нанограмм.

Исследованы основные факторы, воздействующие на характеристики автогенераторов, частота которых стабилизирована пьезокварцевыми резонаторами. Показано, что основным дестабилизирующим фактором является падение добротности резонатора.

Анализ математических моделей автогенераторов позволил предложить схемотехнические решения для осуществления измерений в широком диапазоне изменения характеристик резонаторов.

Разработан новый, полностью цифровой метод измерения сигналов, позволяющий с точностью 0,1 Гц и периодичностью 0,02 с измерять частоту сигналов сенсоров при минимальных вычислительных затратах. Данный метод предназначен для применения в мультисенсорных системах с медленно меняющимися измеряемыми частотами.

Разработан способ фильтрации сигналов, базирующийся на характеристической теории демпфирования, позволивший увеличить соотношение сигнал/шум в 3,5 раза и понизить предел обнаружения определяемых веществ. Для нивелирования демпфирующего воздействия жидкости в системе используется частотный и амплитудный измерительные каналы; константа пропорциональности определяется без проведения дополнительных лабораторных экспериментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и администрации Липецкой области, грант № 03-039649(р2003цчр).

5У4

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЙ ИНЖЕКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ВОДАХ И ИНЪЕКЦИОННЫХ РАСТВОРАХ

Е.И. Моросанова, И.В. Писаев, С.В. Середа, К.А. Логинова, Ю.А. Золотов

МГУ им.М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119992, Москва, Ленинские горы, e_morosanova@mtu-net.ru

Современный вариант проточных методов анализа – последова-тельный инжекционный анализ – характеризуется универсальностью конструкции потокораспределительной системы, минимальными рас-ходами пробы и реагентов, высокой производительностью анализа, что определяет целесообразность его использования для автомати-зации массовых химических анализов. Выявленная в последнее время токсичность алюминия для человека, в том числе высокая вероятность при его систематическим поступлении возникновения болезни Альц-геймера, определяет необходимость разработки чувствительных и производительных методик его определения в таких объектах как воды и инъекционные растворы.

Использовали автоматизированную систему для последова-тельного инжекционного анализа со спектрофотометрическим детек-ти-

рованием FIAlab-3500 (FIAlab Instr. Inc., USA). Управление работой системы, сбор и обработку данных осуществляли с помощью програм-много обеспечения этой же фирмы.

Определение алюминия основано на его комплексообразовании в неравновесных условиях потока с хромазуролом S и эриохром-цианином в присутствии хлорида цетилпиридиния (ХЦП) и спектро-фотометрическом детектировании окрашенного продукта. Изучено влияние последовательности, скорости и объемов поступления пробы и реактантов (комплексообразующего реагента, ХЦП, буферного раствора, аскорбиновой кислоты для устранения влияния железа(III)) в по-токораспределительную систему, а также концентраций реактантов и pH. На основании полученных результатов разработана полностью автоматизированная методика определения 0,06 – 2,5 мг/л алюминия. Расход пробы 100 мкл, производительность 42 пробы в час. Правиль-ность последовательно-инжекционного определения алюминия в во-дах и инъекционных растворах подтверждена методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Работа выполнена при финансовой поддержке НАТО, программа "Наука для мира", проект SfP 974373.

5У5

АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ПОТОКЕ ЖИДКОСТИ

Б.К. Зуев, В.В. Ягов, М.Л. Гецина, А.С. Грачев

ГЕОХИ РАН им. В.И. Вернадского 119975 Москва, Россия. zubor@geokhi.ru.

Одним из основных объектов анализа является жидкость. Электролитические жидкости представляют собой ионные проводники. Это позволяет зажигать электрический разряд непосредственно на поверхности жидкости, осуществляя подвод энергии к разряду (токоподвод) через анализируемую жидкость. Зажженный таким образом разряд может служить источником атомизации и возбуждения для атомно-эмиссионного определения металлов.

Для определения металлов в потоке предлагается использовать капельно – искровой разряд (КИР) и разряд при вскипании в канале мембраны (РВК). КИР возникает при сближении разноименно заряженных свободных поверхностей электролита в атмосфере газа. РВК образуется внутри жидкости между жидкими электродами, которые возникают в анализируемом потоке жидкости. Для зажигания РВК необходима двухэлектродная ячейка, заполненная раствором электролита, с пространствами, разделенными диэлектрической мембраной с узким отверстием (каналом). При замыкании высоковольтной электрической цепи в канале происходит вскипание жидкости и образуется паровой пузырь. Канал перекрывается паровой пробкой, и между ее жидкими стенками возникает газовый разряд, что сопровождается эмиссией света. Интенсивность излучения металлов в факеле разряда служит аналитическим сигналом. Полученные синхронные кинетические кривые силы тока и интенсивности света позволяют сделать некоторые предположения о динамике КИР и РВК. Фоновое излучение создается продуктами разложения воды. В случаи КИР в фоновом излучении присутствуют полосы атмосферных газов. Показана возможность определения щелочных и щелочноземельных металлов в жидкости. Градуировочные графики для определения Na, Ca, Mg в диапазоне концентраций от 0.002 до 5 мМ близки к линейным. Предел обнаружения составлял от 0.002 мМ (для Na) до 0.1 мМ (для Mg). sr составляет от 0.03 до 0.1. Взаимное влияние металлов в указанном диапазоне концентраций не обнаружено. Представлены результаты распределения элементов в снеге в конце зимы 2003 год около МКАДа в районе Национального парка “Лосиный остров”. Перспективы применения новых источников связаны с анализом растворов в потоке.

СТЕНДОВЫЕ СООБЩЕНИЯ

5C6

ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫЙ ИММУНОСЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛА И ЕГО СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Е.Н. Калмыкова*, Е.С. Дергунова*, С.А. Еремин**, Т.Н. Ермолаева*

** Липецкий государственный технический университет, 398600, г. Липецк, ул. Московская,30,* ermolaeva@stu.lipetsk.ru

*** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119992, г. Москва, Ленинские горы, химический факультет*

Предложен высокочувствительный пьезокварцевый иммуносенсор для проточно-инжекционного определения фенола и его производных в водных средах.

В качестве трансдьсера использовали серийно выпускаемые резонаторы АТ-среза со шлифованной поверхностью кварцевого диска с серебряными и золотыми электродами диаметром 8 мм с фиксированной частотой колебаний 10 MHz (ЗАО «ЭТНА»). Высокая селективность сенсора обусловлена использованием биорецепторного покрытия на основе аминофенол-белкового коньюгата AP-GA-BSA, иммобилизованного на предварительно силанизированную поверхность электрода.

Изучено влияние pH, природы и концентрации буферного и регенерирующего растворов, скорости потока-носителя, температуры, природы и концентрации сыворотки на величину аналитического сигнала (изменение частоты колебаний сенсора при иммунохимических взаимодействиях). Величину аналитического сигнала регистрировали с помощью частотомера или информационно-измерительной системы на базе «Pentium-4». В качестве раствора-носителя выбран фосфатный буферный раствор с pH 7,2.

Установлены константы скорости образования и разрушения иммунного комплекса на поверхности сенсора, рассчитана константа связывания комплементарных реагентов. Оценено перекрестное взаимодействие антител с различными производными фенола. Установлена линейная зависимость аналитического отклика сенсора от концентрации нонилфенола в водных растворах в интервале 10-100 нг/мл, чувствительность определения 4,5 Гц/нг. Предел обнаружения нонилфенола в водах – 0.5 нг/мл. Сенсор апробирован для определения нонилфенола в модельных растворах, сточных водах и водах р. Воронеж. Концентрация нонилфенола в водной пробе определялась методом градуировочного графика и методом добавок.

5C7

ПРОТОЧНЫЙ ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫЙ ИММУНОСЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМАХ И МОЛОКЕ

Е.Н. Калмыкова*, Е.В. Мелихова*, С.А. Еремин**, Т.Н. Ермолаева*

** Липецкий государственный технический университет, 398600, г. Липецк, ул. Московская,30,* ermolaeva@stu.lipetsk.ru

*** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119992, г. Москва, Ленинские горы, химический факультет*

Предложены высокочувствительные проточные иммуносенсоры на основе пьезокварцевых преобразователей для экспрессного определения салициловой кислоты (SA) и сульфаметоксазола (SMX) в лекарственных препаратах и молоке.

В качестве биорецепторных покрытий электродов сенсоров использовали определяемые соединения, коньюгированные с молекулами белков различной природы (4AS–BSA, 4AS–STI, 4AS–OVA, SMX–Diazo–BSA, SMX–GA–BSA). При проведении анализа конкурентным способом применяли соответствующие поликлональные антитела. Установка для проточно-инжекционного анализа включала ячейку детектирования с пьезокварцевым иммуносенсором, подключенным к схеме возбуждения (IC74LS320 с использованием TTL элементов).

Предварительные кинетические исследования взаимодействия антител с определяемым соединением позволили установить константы связывания (5×10^9 моль$^{-1}$л – для SA и $1{,}5\times10^9$ моль$^{-1}$л – для SMX) и выбрать комплементарные пары иммунореагентов, характеризующиеся максимальным сродством. Чувствительность определения SA и SMX с помощью разработанных сенсоров составляет 13,4 Гц/мкг и 0,8 Гц/нг. В одном измери-

тельном цикле (15-20 мин) осуществляется детектирование фармацевтического препарата и регенерация биорецепторного слоя, что обеспечивает многократное (свыше 20 раз) использование покрытия. Предел обнаружения SA и SMX в жидких средах – 0,4 мкг/мл и 0,15 нг/мл, соответственно. Сенсоры применены для определения SA и SMX в модельных растворах, лекарственных формах (салициловый спирт, бисептол, ко-тримоксазол) и молоке. Правильность определения подтверждена методами «введено-найдено» и результатами, полученными методом ВЭЖХ. Нижняя граница определяемых содержаний SA и SMX – 5 мкг/мл и 1 нг/мл.

Работа выполнена при поддержке гранта ИНТАС 00-00870 «Простые методы определения потенциальных ксенобиотиков в воде и пищевых продуктах».

5C8

ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ С КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

В.С. Гурский, Е.Ю. Харитонова

ФГУП НИТИ им. А.П. Александрова, г. Сосновый Бор, gursky@sbor.net

Борная кислота образует с многоатомными спиртами (маннитом, глицерином) комплексные соединения с достаточно сильными кислотными свойствами, которые успешно титруются щелочами. В настоящей работе рассматривается метод проточно-инжекционного определения борной кислоты, заключающийся в сравнении электропроводности растворов до и после инжекции в поток раствора маннита анализируемой пробы, содержащей борную кислоту.

На макетной установке, включающей насос, петлевой дозатор пробы и кондуктометрический детектор исследовано влияние скорости потока, объема дозируемой пробы, времени контакта раствора маннита с пробой, объема детектора, концентрации маннита и борной кислоты в пробе на полноту химической реакции и аналитические характеристики выходного сигнала.

Изучено влияние катионного состава и pH пробы на измерение концентрации борной кислоты. Установлено отсутствие заметного влияния катионного состава анализируемой пробы (содержание щелочных металлов, ионов аммиака) и pH анализируемой пробы на измерение концентрации борной кислоты по сравнению с пробой, содержащей только борную кислоту, для диапазона 1,0 -10 г/л, что является существенным для проведении градуировки. В выбранных условиях анализа зависимость аналитического сигнала от концентрации борной кислоты линейна с коэффициентом корреляции 0,99. При этом характеристики погрешности измерений улучшаются по сравнению с методикой алкалиметрического титрования.

С целью устранения мешающего влияния катионного состава среды на измерение концентрации борной кислоты в диапазоне (0,001-1,0) г/л предложено включить в схему измерения перед детектором микромембранное устройство для непрерывного ионного обмена.

5C9

ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРАЗИНА В ВОЗДУХЕ С ХРОМАТОМЕМБРАННОЙ ЖИДКОСТНОЙ АБСОРБЦИЕЙ

Г.Л. Григорьев, О.В. Родинков, Л.Н. Москвин

Санкт-Петербургский госуниверситет, химический факультет

198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр.26, rodinkov@pobox.spbu.ru

Основной проблемой определения высокотоксичных неорганических веществ в воздухе является необходимость их концентрирования из больших объемов анализируемой среды в водный абсорбирующий раствор. Традиционно используемое для этой цели барботирование не обеспечивает экспрессного количественного выделения аналитов в силу относительно низкой скорости межфазного обмена. Более высокая скорость массообмена и вследствие этого более высокая допустимая скорость потока воздуха через абсорбент реализуются при хроматомембранной абсорбции (ХМА) [1]. Кроме того, ХМА позволяет концентрировать аналиты в микрообъемы поглощающей среды, сопоставимые с объемом проточных детекторов в проточно-инжекционных анализаторах.

Цель работы - разработка фотометрической проточно-инжекционной методики определения гидразина в воздухе на уровне ПДК рабочей зоны (0,1 мг/м^3) с хроматомембранной абсорбцией. Гидразин абсорбировался из

создаваемого электроаспиратором потока анализируемого воздуха (0,5 л/мин) в хроматомембранной ячейке (ХМЯ), заполненной водным раствором 0,1 М HCl. Определение абсорбированного гидразина проводилось на проточно-инжекционном анализаторе ПИАКОН-01 (“Росаналит”, СПб). Абсорбированный гидразин вымывался из ХМЯ тем же солянокислым раствором, который смешивался с солянокислым раствором реагента (парадиметиламинобензальдегида) и через смесительную спираль поступал в проточную фотометрическую кювету (λ =420 нм). Методика обеспечивает определение гидразина в воздухе, начиная с 0,03 мг/м^3, с погрешностью менее 25 %. Продолжительность стадии абсорбционного выделения гидразина – 3 мин, проточно-инжекционного определения - 2 мин.

[1] Москвин Л.Н. //Российский хим. журнал. 1996. Т.40. N 1. С. 67-76.

Авторы благодарят Министерство образования РФ (грант Е02 –5-135) за поддержку этой работы.

5C10

ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТОВ С ONLINE КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ С ТИОЦИАНАТАМИ

С.В. Земятова, В.В. Кузнецов, Ю.В. Ермоленко

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, 125047, А-47, Миусская площадь, д. 9, kuzn@muctr.edu.ru

Определение нитритов в объектах окружающей среды отличается актуальностью в связи с его токсичностью, обусловленной его способностью взаимодействовать с гемоглобином крови с образованием метгемоглобина, что приводит к нарушению дыхания на клеточном уровне, а также под действием ферментов в организме образуются нитрозоамины, являющиеся высококанцерогенными и мутогенными соединениями.

Исследована возможность определения нитритов с использо-ванием реакции с тиоцианатами в проточном режиме со спектро-фотометрической регистрацией сигнала. Показано, что выбранная реакция является привлекательной в аналитическом отношении, поскольку обеспечивает высокую избирательность.

Для повышения чувствительности и снижения предела обнаружения использовали ионообменное on-line концентрирование в системе ПИА. Применялась одноканальная установка ПИА стандартной конфигурации с дозированием проб по времени. Установка состояла из двух перистальтических насосов, включающихся последовательно электронным программатором, соединенных полиэтиленовыми трубками с внутренним диаметром 0,5 мм, концентрирующей колонки размерами 5×10 мм, заполненной предварительно подготовленным анионообменником ЭДЭ–10п в Cl^- форме и проточной кюветы с толщиной поглощающего слоя 0,5 см, помещенной в кюветное отделение абсорбциометра ЛМФ–72М (λ 365 нм). Выходной сигнал регистрировали самопишущим потенциометром КСП–4 на 20 мВ. Оптический нуль устанавливали при заполненной раствором реагента проточной кювете. Оптимальная объемная скорость носителя составляла 3,7 мл/мин, объем инжектируемой пробы 500 мкл.

Способ использовали для контроля содержания нитритов в природных водах. Производительность способа составляет 300 проб/час. Предел обнаружения нитритов (3σ) 1,76 нг/мл.

Работа поддержана грантом РФФИ–04-03-32360.

5C11

ПОЛИМЕРНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО ИОДА

Л. Сеффар, В.В. Кузнецов, Ю.В. Ермоленко

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,125047 Москва А-47, Миусская пл., 9. kuzn@muctr.edu.ru

Большое экологическое и биологическое значение иода стимулирует совершенствование методов его определения, особенный интерес представляет определение свободного элемента и его ионных форм в природных водах. В ПИА чаще всего реализуется определение йода в виде йодид ионов, но не собственно элемента, что как раз и составляет актуальную задачу для указанных объектов, заслуживающую более простого решения.

Цель работы состояла в исследовании специфики реакции полимерных реагентов - поливинилового спирта, амилопектина и амилозы

- с элементным йодом в гидродинамическом режиме в области малых концентраций элемента. Выполненные нами исследования с раствором поливинилового спирта (ПВС), позволили зафиксировать образование желтого комплекса, при длине волне отвечающей максимуму (λ 365 нм) а с растворами амилопектина и амилозой синего комплекса при длине волне освещающей максиму (λ 560 нм). При применении растворов ПВС, амилопектина, амилозы достигнуты производительности до 400 проб в час, пределы обнаружения (3σ) 55 нг/мл, 40 нг/мл, 30 нг/мл соответственно. Наилучшими свойствами аналитического реагента обладает амилоза, образующая интенсивно окрашенные клатраты с иодом.

Работа подержана грантом РФФИ 04-03-32360.

5C12

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

Л.Н. Москвин, О.В. Родинков, Е.А. Васькова

Санкт-Петербургский госуниверситет, химический факультет, 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр.26, moskvin@pobox.spbu.ru

Определение формальдегида, как одного из приоритетных загрязнителей атмосферного воздуха, на уровне ПДК (35 мкг/м^3) - важнейшая задача экоаналитического и санитарно-гигиенического контроля. Наиболее эффективным методом выделения формальдегида из воздуха является жидкостная хемосорбция. Однако низкая скорость межфазного обмена при традиционном барботировании ограничивает допустимую скорость пропускания воздуха через абсорбент и приводит к высокой продолжительности стадии концентрирования. Более высокая эффективность массообмена достигается в хроматомембранном варианте абсорбции [1].

Цель работы - разработка проточно-инжекционной методики определения формальдегида с хроматомембранной абсорбцией. Формальдегид абсорбировался из создаваемого электроаспиратором потока анализируемого воздуха (0,5 л/мин) в хроматомембранной ячейке (ХМЯ), заполненной водным раствором аммиака. При взаимодействии аммиака с формальдегидом образуется нелетучий уротропин, который в кислой среде разлагается на исходные вещества. Определение абсорбированного формальдегида проводилось на проточно-инжекционном анализаторе ПИАКОН-01 ("Росаналит", СПб). Уротропин вымывался из ХМЯ тем же аммиачным раствором, который смешивался с раствором реагента (ацетилацетон в уксусной кислоте) и через нагреваемую смесительную спираль поступал в проточную фотометрическую кювету (λ = 420 нм).

Методика обеспечивает определение формальдегида в воздухе, начиная с 10 мкг/м^3, с погрешностью менее 25 %. Продолжительность стадии абсорбционного выделения формальдегида – 7 мин, проточно-инжекционного определения - 3 мин.

[1] Москвин Л.Н. //Российский хим. журнал. 1996. Т.40. N 1. С. 67-76.

Авторы благодарят РФФИ (грант 03-03-32328) и Министерство образования РФ (грант Е02 –5-135) за поддержку этой работы.

5C13

НЕПРЕРЫВНОЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ СЕЛЕНА В ВОДЕ

Л.Н. Москвин, А.В. Булатов, Е.А. Руденко, Д.В. Наволоцкий

Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, Санкт-Петербург, Университетский пр., д. 26

Определение содержания селена в воде на уровне его ПДК не достижимо при использовании наиболее широко известных фотометрических методов, основанных на образовании комплексов Se(IV) с S-содержащими органическими соединениями и о-ароматическими аминами. Поэтому необходимо проводить его предварительное выделение и концентрирование. Наиболее удобная схема выделения селена в форме его летучего гидрида не нашла применения в фотометрических методах анализа из-за сложности перехода от селеноводорода к фотометрируемым "аналитическим формам".

Цель выполненных исследований – поиск эффективного реагента на селен из класса солей тетразолия, позволяющих обеспечить образование его "аналитической формы" для фотометрического определения непосредст-

венно при взаимодействии гидрида с реагентом.

На основании сравнения условий образования “аналитических форм” при взаимодействии селеноводорода с солями тетразолия и их молярных коэффициентов поглощения обоснован выбор в качестве реагента на селен хлорида 2(n-нитрофенил)-3,5-дифенил-2Н-тетразолия. Для непрерывного определения селена в воде предлагается схема проточного анализа, которая включает хроматомембранную реакционную газовую экстракцию селена в форме селеноводорода с последующим его хроматомембранным жидкостно-абсорбционным выделением из газовой фазы в водный раствор фотометрического реагента с образованием окрашенного формазана. Методика позволяет определять от 10 до 120 мкг/л.

Авторы выражают благодарность РФФИ (Грант № 03-03-32328).

5C14

ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СМЕСЕЙ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ИХ КИНЕТИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В ЛИГАНДНООБМЕННЫХ РЕАКЦИЯХ

Л.К. Шпигун, Я.В. Шушеначев, П.М. Камилова

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Ленинский просп., 31. shpigun@igic.ras.ru

Развитие концепции «кинетического разделения и маскирования» близких по свойствам элементов на стадии детектирования – важное направление исследований в проточно-инжекционном анализе (ПИА) многокомпонентных растворов. Особый интерес представляет экспериментально-теоретическое изучение кинетических подходов к созданию ПИ систем с одноэлементным (фотометрическим, флуориметрическим или амперометрическим) детектором. При этом важную роль играет разработка специальных ПИ конфигураций и выбор соответствующих индикаторных реакций, обеспечивающих устранение матричных эффектов и одновременное определение нескольких элементов или химических форм одного и того же элемента из одной микропробы.

Предметом наших исследований явилась разработка схемы и оптимизация параметров ПИ систем для анализа смесей некоторых d-металлов (M = Cu, Zn, Cd, Co, Ni, Fe и Mn) на основе ряда фотометрических реакций обмена лигандов в их комплексах с азореагентами (ПАР, ПАН, цинкон) и аминополикарбоновыми кислотами (НТА, ЭДТА, ЭГТА, ДТПА, ТТГА). Проведенные кинетические исследования в «остановленном потоке» показали, что ПИ система на основе реакции (ПАР – М) – ДТПА может быть использована для дифференциально-кинетического анализа смеси Cu – Zn, так как эффективные константы скорости для этих металлов существенно различаются. ПИ система на основе обратной реакции (НТА – М) – ПАР позволяет анализировать смесь Co - Ni. Для анализа смесей Cd (Mn) - Ni наилучшие условия реализуются в системе на основе реакции между (ПАН - М) – ЭГТА (ЭДТА).

Разработанные ПИ системы апробированы при анализе искусственных смесей и биологических материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 03-03-656) и Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН.

5C15

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИРИДИЯ В НЕПРЕРЫВНОЙ ПРОТОЧНОЙ СИСТЕМЕ

Е.Г. Хомутова, Л.И. Федорина, А.П. Рысев

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, Москва, пр.Вернадского, 86, : Khomutova@mail.ru

Предложен каталитический метод определения иридия в системе непрерывного проточного анализа, основанный на катализе реакции окисления сульфарсазена периодатом калия комплексными хлоридами иридия. Использование данной реакции позволяет избежать трудоемкой стадии подготовки проб – сульфатизации проб, содержащих иридий.

Исследования проводили в автоматической системе с непрерывным потоком «CONTIFLO» с проточной измерительной ячейкой l = 15 мм и фотометрическим датчиком при λ=430 нм. Производительность 30 проб в час. Аналитическим сигналом служила высота пика , представляющая собой разность оптических плотностей каталитической и некаталитической реакций. В выбранных оптимальных условиях диапазон опре-

деляемых реакций составил 1×10^{-3} – 1×10^{-1} мкг/мл или 0,05 – 2,5% масс. в пробе.

Предложена методика подготовки проб к определению, позволяющая получить иридий в каталитически активной форме комплексного хлорида непосредственно в процессе вскрытия проб. Процедура включает обжиг пробы, сплавление с пероксидом натрия, обработку плава хлороводородной кислотой.

Оценена воспроизводимость результатов определения иридия в пробах сложного состава. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,12. Правильность подтверждена анализом Государственных стандартных образцов.

5C16

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЙ ИНЖЕКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИЛИНА ПО РЕАКЦИИ ДИАЗОТИРОВАНИЯ-АЗОСОЧЕТАНИЯ

Е.И. Моросанова, С.В. Середа

МГУ им М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119992, Москва, Ленинские горы, e_morosanova@mtu-net.ru

Анилин и его производные принадлежат к числу токсичных органических соединений и широко используются в промышленно-сти. Цель настоящей работы состояла в разработке чувствительной и высокопроизводительной методики определения анилина в природных и сточных водах в варианте последовательного инжекционного анализа.

Использовали автоматизированную систему для последова-тельного инжекционного анализа со спектрофотометрическим детек-тированием FIAlab-3500 (FIAlab Instr. Inc., USA). Управление работой системы, сбор и обработку данных осуществляли с помощью программного обеспечения этой же фирмы.

Определение анилина основано на проведении в неравновесных условиях потока его диазотирования, конденсации с азосоставляющей и спектрофотометрическом детектировании окрашенного продукта. В качестве азосоставляющих изучены: 8-гидроксихинолин (Ox), динатриевая соль хромотроповой кислоты, 1- и 2-нафтолы. На осно-вании изучения влияния последовательности, скорости и объемов поступления пробы и реактантов (нитрит-ионов, бромид-ионов как катализатора диазотирования анилина, азосоставляющей) в потоко-распределительную систему, а также концентраций реактантов выб-раны экспериментальные условия, обеспечивающие чувствительное определение анилина. В качестве азосоставляющей выбран Ox, поскольку он не вступает в побочную реакцию взаимодействия с нитрит-ионами.

Разработана полностью автоматизированная методика опре-деления анилина: диапазон определяемых содержаний составляет 0,07-7,0 мг/л, предел обнаружения - 0,05 мг/л. В диапазоне определя-емых содержаний анилина относительное стандартное отклонение изменяется от 0,06 до 0,02 %. Расход пробы 110 мкл, производитель-ность анализа 109 проб в час. В докладе будут приведены результаты определения анилина в природных и сточных водах.

Работа выполнена при финансовой поддержке НАТО, программа "Наука для мира", проект SfP 974373.

5C17

ЭЛЕКТРОИНЖЕКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

О.И. Маркова, Т.Г. Никитина, Л.Н. Москвин, В.П. Андреев

Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26, olga_mari@mail.ru

Основной мешающей примесью в природных и промышленных объектах при фотометрическом определении катионов металлов является железо (III), влияние которого, как правило, устраняют восстановлением до железа (II) или маскированием с различными комплексообразователями, что приводит к значительному усложнению схемы анализа. Метод электроинжекционного анализа (ЭИА) позволяет существенно повысить селективность определения аналитов в пробах сложного состава за счет различия в электрофоретических подвижностях катионов металлов, реагентов и соответствующих комплексов металл-реагент, образовавшихся непосредственно в капилляре. В зависимости от соотношения подвижностей реагента (μ_R) и образующихся комплексов (μ_{Me-R}) возможны два варианта реализации ЭИА: 1) $\mu_{Me-R} > \mu_R$, ЭИА с селективным реагентом и 2) μ_{Me-R}

< μ_R, ЭИА с селективными или универсальными реагентами. В последнем случае становится возможным осуществление многокомпонентного анализа.

В настоящей работе выбраны условия определения кобальта с нитрозо-Р-солью, и алюминия в присутствии железа с ксиленоловым оранжевым в пробах сложного состава методом ЭИА:

Объект анализа		Условия определения	Найдено ЭИА	Найдено стандартным методом
Витаминный комплекс "Компливит"	Co	0,08 М ацетатный буфер, pH 4,8, U=15 кВ, λ=254 нм	140 ± 15 мкг/г	150 ± 20 мкг/г
Вода № 1 C_{Fe}< 0,05 мг/л	$Al_{своб}$	0,09 М ацетатный буфер+0,01 М NaCl, pH 3,5 U=25 кВ, λ = 480 (540) нм	0,030 ± 0,005 мг/л	0,022 ± 0,003 мг/л
	$Al_{общ}$		0,10 ± 0,02 мг/л	0,095 ± 0,007 мг/л
Вода № 2 C_{Fe}= 0,05 мг/л	$Al_{общ}$		1,12 ± 0,10 мг/л	1,10 ± 0,06 мг/л

Работы выполнена при поддержке гранта НАТО "Наука для мира" (SfP проект № 974373) и федеральной программы "Интеграция" (проект № И0064).

5С18

ИСТОЧНИК ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ПОТОКЕ НА ОСНОВЕ ИМПУЛЬСНОГО РАЗРЯДА В ЖИДКОСТИ

А.С. Грачев, Б.К. Зуев, В.В. Ягов

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ул. Косыгина 19, zuev@geokhi.ru

Настоящая работа посвящена изучению разряда при вскипании в канале (РВК) в качестве источника атомизации и возбуждения для определения металлов в потоке.

Для зажигания РВК необходима двухэлектродная электрохимическая ячейка, заполненная раствором электролита, с пространствами, разделёнными диэлектрической мембраной с узким отверстием (каналом). При замыкании высоковольтной электрической цепи вследствие омического нагревания в канале, где плотность тока гораздо выше, чем в остальной части сосуда, происходит вскипание жидкости и образуется паровой пузырь. Затем канал перекрывается паровой пробкой и между её жидкими стенками возникает газовый разряд, что сопровождается эмиссией света. Интегральная интенсивность излучения металлов в факеле РВК служит аналитическим сигналом.

Установка включала в себя источник тока, высоковольтный ключ, электрохимическую ячейку и систему синхронной двухканальной регистрации с твердотельными фотоприемниками. Длительность импульса составляла 5 мс, длительность паузы между импульсами – 5 с, напряжение - 2,4 кВ.

Изучено влияние геометрии канала, скорости и направления потока, а также полярности на стабильность сигнала. Изучена воспроизводимость сигнала РВК при одновременном определении Na и K в диапазоне концентраций от 0.1 до 10 мМ. Относительное стандартное отклонение составляет около 13 %, применение внутреннего стандарта позволяет снизить его до 7-8%. Несмотря на малую термическую стойкость материала мембраны, она выдерживает около тысячи разрядов без значимого изменения характеристик. Градуировочные графики для определения металлов в 0,4 М азотной кислоте линейны.

Секция 6.
Миниатюризация аналитических систем.
Химические сенсоры

Устные доклады

6У1

МИКРОЭЛЕКТРОННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ ИСПТ, ЛАПС И ДРУГИЕ: ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Ю.Г. Власов

Лаборатория химических сенсоров, Санкт-Петербургский Университет, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9, vlasov@KL13930.spb.edu

С момента открытия Бергвельдом в 1970 г. ионоселективных полевых транзисторов (ИСПТ) прошло немногим более тридцати лет. Возникает естественный вопрос: какова роль этого типа сенсоров в истории создания и развития различных типов химических сенсоров и каков вклад отечественной науки в этом направлении. Из основных результатов открытия Бергвельда можно назвать: 1) интенсивное привлечение современной микроэлектроники на основе кремниевых технологий к созданию миниатюрных химических сенсоров; 2) стимулирование исследований по поиску новых решений как относительно чувствительных мембранных материалов, так и новых устройств на базе микроэлектроники; 3) стремление применить достижения в разработке ИСПТ для биомедицинских исследований; 4) расширений географии исследований, в которые были вовлечены многие научные центры из разных стран. Одной из проблем развития ИСПТ является, к сожалению, отставание практического внедрения от научных достижений. До сих пор не решена полностью проблема электрода сравнения, что тормозит дальнейшее внедрение ИСПТ в практику.

В докладе приводятся результаты исследований по применению различных толсто- и нанопленочных мембран в ИСПТ (SiO_2, Si_3N_4, $SiO_2(F)$, ZnO_2, Al_2O_3, Ta_2O_5, халькогенидные стекла, фотополимеризуемые полимеры и т.д.), дается критическая оценка их электрохимических свойств, а также рассматриваются теоретические представления о механизме их функционирования. При этом в общем виде ИСПТ рассматривается как многофазная система электролит- диэлектрик – полупроводник (ЭДП), приводятся данные о теории активных центров, роли границы раздела диэлектрик – раствор электролита, значении ионного обмена и измененного поверхностного слоя. Исследования в области ИСПТ стимулировали создание новых микроэлектронных сенсоров (ЛАПС - активированный лазером потенциометрический сенсор и др.). Рассматриваются перспективы создания микроэлектронного электрода сравнения и электронного языка и применения ИСПТ для медицинских и других исследований.

6У2

МИКРОФЛЮИДНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ЖИДКОСТНО-ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

М.Н. Сляднев*,**, В.А. Казаков**, М.В. Щербаева**, А.А. Ганеев*,**, Л.Н. Москвин*

**** НПФ АП «Люмэкс», Московский пр. 19, Санкт-Петербург, 198005;***

***. Химический факультет, СПбГУ, Университетский пр. 26,Санкт-Петербург, 198504 Kazakov@lumex.ru*

Интегрированные химические микрофлюидные системы привлекают внимание исследователей, благодаря своим уникальным характеристикам по повышению производительности анализа, снижению расхода реагентов и отходов, уменьшению размеров аппаратуры, а также ускорению аналитических операций разделения компонентов, реакций массопереноса и повышению вклада поверхностных взаимодействий. Продемонстрированы применения микрочиповых систем для капиллярного электрофореза и электрохроматографии, химических реакций в потоке, иммуноферментного анализа и биохимических реакций. Однако процессы массопереноса в потоке в двухфазных системах требуют дальнейшего теоретического и экспериментального изучения с целью создания на их основе микрофлюидных экстракционных систем.

В настоящей работе использована установка флуоресцентной видеомикроскопии с CCD-детектором для исследования процессов массопереноса, химических реакций и многофазных жидкостных потоков в каналах микрочипов. Использовали стеклянно-кремниевые микрочипы с «Н»-образной топологией микроканалов шириной 250 и глубиной 110 мкм. Источником возбуждения флуоресценции служил синий светодиод (λ_{max}=475±25 нм).

В докладе будут рассмотрены результаты применения микрочиповых систем для изучения процессов диффузионного массопереноса флуоресцентных красителей (флуоресцеин, родамин 6 Ж) в однофазной системе, в двухфазной системе (октанол/вода) и в трехфазной системе (гептан/ацетонитрил/водный буферный раствор) с образованием третьей фазы в канале микрочипа. Предложена математическая модель диффузионного массопереноса в микроканале чипа, а также проведено сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Минобразования РФ А 03-2.11-305

6У3

МИНИАТЮРИЗАЦИЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ НЕКОТОРЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ НА БАЗЕ ДЫХАТЕЛЬНЫХ ТЕСТОВ

О.В. Шлыкова, И.Г. Дзыгалюк, В.Б. Касьянов, А.А. Сысоев

Московский инженерно-физический институт (государственный университет)
shlykova@msl.mephi.ru

Проблема миниатюризации при разработке масс-спектрометров для медицинской диагностики, основанной на тестах дыхания, является весьма актуальной. В основе выпускаемых некоторыми фирмами приборов лежит использование магнитного анализатора. Для предварительного разделения дыхательной пробы, как правило, используют хроматограф. Однако они обладают и рядом серьезных недостатков. К ним, в первую очередь, относятся относительно значительные масса и габариты приборов, их высокая стоимость.

Весьма перспективным является разработка универсального медицинского масс-спектрометра, рассчитанного на широкий диапазон масс регистрируемых ионов, что позволило бы производить, в том числе и общую диагностику заболеваний на основе анализа молекулярного состава выдыхаемого воздуха. Вместе с тем, такой прибор должен быть компактным и иметь невысокую стоимость. Для реализации такого подхода наиболее приемлемым является использование времяпролетного принципа разделения ионов с мембранным вводом дыхательных проб.

В основу структуры такого прибора положен прямопролетный масс-анализатор с ортогональным вводом ионного пучка и с мембранным вводом проб. При длине пролета ионов равной L=189 мм и средней энергии ионов eV=1000 эВ, время дрейфа ионов $^{12}CO_2^+$ составляет t=9 мкс. При длительности ионных пакетов δt=8 нс (по основанию), разрешающая способность анализатора достигает $R_{50\%}$=291.

В качестве источника ионов выбран источник с электронно-ударной ионизацией. В масс-спектрометре с целью детектирования ионных пакетов и регистрации масс-спектров вместо традиционно используемых вторично-электронного умножителя и дорогостоящих АЦП применен четырехсеточный ионный вентиль с коллектором для сбора ионов и электрометрическим усилителем для усиления ионного тока. Применение мембранного ввода в масс-спектрометре дает возможность отказаться от применения хроматографа.

В докладе представлены расчеты, параметры и конструкция масс-спектрометра. Габарит прибора без форвакуумного насоса не превышает размеров системного блока компьютера типа big-tower.

6У4

СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ОПТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Г.М. Мокроусов, Н.А. Гавриленко, О.В. Мохова, А.Г. Аксенова

Томский госуниверситет, кафедра аналитической химии, 634050 г. Томск, пр. Ленина 36, mgm@xf.tsu.ru

В технологии сенсоров реагенты, как правило, иммобилизуют на твердых матрицах. В качестве последних (силикагели, ионообменники, пенополиуретаны, целлюлоза и др.) обычно используют не прозрачные материалы, обладающие хорошими сорбционными свойствами. Нами для этих целей предлагаются специально организованные прозрачные полимерные среды, а в качестве необходимых участников аналитического определения, как и в предыдущем случае - широко применяемые в практике спектрофотометрии вещества, которые предварительно включаются в матрицу путем их сорбции из растворов. Реакцию проводят непосредственно в полимерной матрице после ее введения, как

правило, в жидкую пробу диагностируемого объекта. Концентрирование, маскирование или перевод в другую форму определяемого вещества, например, восстановления катиона из одной степени окисления в другую, также проводят в этой же матрице. Создается "сенсор под ключ", то есть готовый к применению без или с минимумом дополнительных реагентов. Такой подход позволяет существенно уменьшить вес/объем аналитической среды, совместить реагенты с местом и временем протекания цветной реакции, упростить инструментальное измерение. Это создает прямые предпосылки для автоматизации и экспрессности диагностики.

За счет миниатюризации области аналитической среды и параллельного концентрирования удается также понизить предел обнаружения веществ. Особенно это заметно проявляется в случае спектрофотометрического определения, так как в этом случае дополнительно сказывается уменьшение рассеивания света из-за отсутствия стенок кюветы и небольшой длины пути светового луча.

В случае визуальной индикации (по окраске) цветная шкала готовится путем предварительного сканирования натурных образцов. Для точного количественного определения используется стандартное оборудование; совместно с ООО "ИТМ" начата разработка автоматизированного малогабаритного светодиодного анализатора.

На данном этапе созданы сенсоры на железо, медь, кадмий, цинк, ртуть, сумму тяжелых металлов, фенолы в водных и других объектах, а также на витамин С в соках и др.

6У5

ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СЕНСОРИКИ В ТЕСТИРОВАНИИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Т.А. Кучменко, Я.И. Коренман

Воронежская государственная технологическая академия, Россия 394000 Воронеж, пр. Революции 19, korenman@vgta.vrn.ru

Для контроля качества пищевых продуктов наиболее доступны органолептические показатели, однако их достоверность зачастую невысока. В связи со сложностью идентификации и установления подделки пищевых продуктов принципиально важна разработка способов инструментальной оценки наиболее часто фальсифицируемых органолептических характеристик. Возрастающее значение в аналитической практике приобретают сенсорные устройства, характеризующиеся селективностью, низкими пределами обнаружения, компактностью, надежностью и простотой эксплуатации.

Цель работы – создание тест-способов анализа пищевых продуктов (коньяк, кофе, специи и приправы, ароматизаторы) с применением единичных сенсоров и матрицы нескольких масс-чувствительных сенсоров с различными характеристиками (чувствительность, селективность). На основе сформированного банка данных о кинетических и количественных параметрах сорбции основных классов органических соединений с применением кластерного анализа положительно оценена возможность создания матрицы сенсоров для анализа кофейного, коньячного и других ароматов на основе пьезоэлектрических кварцевых ОАВ - резонаторов (ПКР).

Разработаны методики отбора равновесной газовой фазы и пробоподготовки; оценено сродство рецепторов различной природы на электродах ПКР к компонентам ароматов; оптимизированы условия функционирования индивидуальных сенсоров. Рассчитаны количественные и кинетические параметры сорбции сложных смесей на пленках сорбентов различной природы. Составлены матрицы с разнородными элементами, настраиваемые путем варьирования природы пленочных покрытий на электродах ПКР, для контроля степени обжарки зерен кофе, орехов, степени фальсификации коньяка, идентификации специй; оценки аромата хлебобулочных изделий. Разработаны алгоритмы формирования суммарного отклика детектора; обработки результатов анализа и принятия решения о качестве, уровне фальсификации, стабильности и распознавания тестируемого продукта.

6У6

НАНОБЪЕКТЫ, СИНЕРГЕТИКА И ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

О.М. Петрухин

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, 125047, Москва shipulo@muctr.edu.ru

Приставка ”нано“ — одна миллиардная часть — прочно вошла в современный научно-технический язык и метафоричность терминов нанонаука, нанообъекты, наноматериалы уже не кажется странной. К наноразмерным химическим материалам могут быть отнесены и некоторые сорбенты для твердофазной экстракции (ТФЭ) и иончувствительные мембраны (ИЧМ) ионселективных электродов и полевых транзисторов (ИСЭ и ИСПТ). В ТФЭ используются алкилированные сорбенты. При соприкосновении с водным раствором остаточные гидроксильные группы гидратируются и образуется двумерная поверхностная фаза шириной в одну молекулу алкильного радикала, например радикала С8-С18. Такая поверхность фаза представляет собой динамическую систему, свойства которой подчиняются законам квантовой механики. Самоорганизация такой фазы может привести к образованию как плоской гидрофобной, так и объемной гидрофильной фазы. В ИЧМ ИСЭ и ИСПТ рабочая поверхность, диффузный слой, также представляет собой двумерный объем толщиной в несколько молекул растворителя. Такие поверхностные фазы представляет собой динамические, способные к самоорганизации диссипативные системы. Самым интересным в таких диссипативных системах то, что свойства таких фаз изменяются в зависимости от свойств аналитов. Движущей энергией процесса является возрастание, или производство энтропии системы. Потенциальные возможности таких систем в химии материалов хорошо передает следующая цитата: “Если вместо того, чтобы выстраивать атомы по ранжиру, строй за строем, колонну за колонной, даже вместо того, чтобы сооружать из них замысловатые молекулы запаха фиалки, если вместо этого располагать их каждый раз по новому, разнообразя их мозаику, не повторяя того, что уже было – представляете, сколько необыкновенного может возникнуть в их поведении”. (Р.П. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс. Фейнмановские лекции по физике. М.: Мир. 1977.) Одновременно исследование таких систем позволяет сформулировать перед химическим материаловедением задачу понять закономерности формирования таких химических материалов и научится их создавать.

Стендовые доклады

6С7

МУЛЬТИСЕНСОРНЫЙ АНАЛИЗ

И.В. Аристов

Воронежский государственный университет, 394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1. Кафедра аналитической химии. igor@chem.vsu.ru

При решении задач качественного и количественного анализа многокомпонентных систем используются три основных подхода:

1) разделение смеси веществ на отдельные компоненты и их идентификация и определение;
2) применение селективных датчиков для определения каждого компонента в смеси (без предварительного разделения) с получением индивидуальных откликов;
3) применение множественной системы относительно неселективных сенсоров с последующим извлечением информации из суммарного отклика матрицы (мультисенсорный анализ).

Первый подход характеризуется неизбежными потерями веществ при разделении, что отрицательно сказывается на качестве аналитической работы. Второй подход ограничен недостаточной селективностью датчиков в многокомпонентных смесях, что приводит к перекрыванию сигналов. Третий подход связан с использованием методов многомерной статистики и распознавания образов при анализе общего отклика мультисенсорной матрицы на многокомпонентный объект.

В настоящем сообщении представлены результаты применения мультисенсорного анализа с использованием электронного носа при решении классификационных задач аналитической химии, то есть отнесения неизвестного объекта к классу объектов с известными свойствами. Рассмотрены многомерные градуировки мультисенсорного датчика электронный нос в количественном газовом анализе. Для этого применялись методы

многомерного статистического анализа – множественный регрессионный анализ, факторный анализ, многомерный дисперсионный анализ, кластерный анализ.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Администрации Пуровского района Ямало-Ненецкого автономного округа.

6C8

БЕСКОНТАКТНЫЙ НАГРЕВ ЖИДКОСТИ И КОНТРОЛЬ ТЕМПЕРАТУРЫ В МИКРОЧИПОВОМ ПЦР-АНАЛИЗАТОРЕ

М.Н. Сляднев*,**, В.А. Казаков*, М.В. Щербаева*, А.А. Ганеев*,**

**. НПФ АП «Люмэкс», Московский пр. 19, Санкт-Петербург, 198005*
***. Химический факультет, СПбГУ, Университетский пр. 26, Санкт-Петербург, 198504*
Kazakov@lumex.ru

Микрочиповые аналитические системы обладают высоким потенциалом, благодаря повышению производительности, скорости реакций, снижению расхода реагентов и объема проб. Однако, для успешного проведения многих химических и биохимических реакций необходимо быстро достигать и точно поддерживать и контролировать температуру раствора внутри реактора, при этом микрочиповые системы обладают преимуществом перед макросистемами за счет снижения термической массы нагреваемого образца.

При проведении полимеразо-цепной реакции (ПЦР, для которой требуется циклическое достижение и поддержание определенных температур в течение короткого интервала времени), полностью реализуются преимущества микрочиповых систем, благодаря малому объему проб, высоким скоростям нагрева и охлаждения жидкости в микрореакторах, снижению риска протекания побочных реакций. Кроме того, при проведении ПЦР в режиме реального времени, когда происходит постоянная флюоресцентная регистрация увеличивающегося количества анализируемых ДНК-копий, снижается вероятность кросс-контаминиции и увеличивается экспрессность анализа.

В докладе будет представлена сравнительная оценка контактного (внешние нагревательные Пельтье-элементы), бесконтактного (поглощение водным раствором ИК-излучения) и комбинированного способов нагрева жидкости в микрореакторах объемом 200 нл в стеклянно-кремниевом микрочипе. Также будут рассмотрены способы измерения температуры жидкости с помощью термопар и температурного тушения флуоресценции красителя родамина и будут представлены модельные термоциклы, проведенные в микрочиповом ПЦР-анализаторе.

6C9

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ НА МИКРОЧИПАХ

М.А. Нечаев, А.В. Пирогов, М.А. Проскурнин, О.А. Шпигун

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119992 ГСП-2, Ленинские Горы, дом 1, строение 3,
michael@analyt.chem.msu.ru

В настоящее время микрофлюидные чипы и методы определения на их основе находят все более широкое применение в аналитической химии. Однако на сегодняшний момент основной областью применения микрофлюидных технологий является геномика и протеомика, хотя, на наш взгляд, возможности их использования значительно шире. Представляется интересным расширить круг веществ, определяемых при помощи микрочипов. Наиболее оптимальным представляется сочетание определения и детектирования на микрофлюидных чипах с электрофретическим разделением анализируемых соединений.

Показаны возможности использования электрофореза на микрофлюидных чипах (прибор MCE-2010, Shimadzu, Япония) для экспрессного и чувствительного определения определения веществ различных классов.

Проведено сравнение условий определения хромат-ионов, комплексов переходных металлов с ПАР и некоторых водорастворимых витаминов для капиллярного электрофореза и электрофореза на микрофлюидных чипах. Показано, что определение на микрочипах с каналом прямоугольного сечения (110 × 50 мкм, эффективная длина канала 25 мм) незначительно уступает по чувствительности традиционному варианту капиллярного электрофореза (капилляры с внутренним диаметром 75 мкм), однако существенно выигрывает в экспрессности за счет высокой напряженности поля и детектирования всего профиля канала многоканальным фотометриче-

ским детектором. При использовании микрочипов с меньшими размерами канала (50 × 20 мкм) возможно добиться еще большего увеличения экспрессности электрофоретического определения, при этом соотношение минимально определяемых оптических плотностей для электрофретического определения на чипах обоих типов хорошо согласуются с теоретическими расчетами. Для всех исследованных систем получены пределы обнаружения на уровне $n \times 10^{-8} - n \times 10^{-7}$ М, время анализа – 10–20 с.

6C10

МАЛОГАБАРИТНЫЙ НЕЛИНЕЙНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ЭКВИВАЛЕНТ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ДАТЧИКА

М.Р. Вяселев, Д.В. Глебов

КГТУ им. А.Н. Туполева, 420111, Казань, ул. К. Маркса 10, vyaselev@tre.kstu-kai.ru

Как было указано [1] электрический эквивалент электрохимического датчика, работающий в реальном масштабе времени, напряжений и токов может использоваться для формирования аналогичных реальным вольтамперных зависимостей в целях организации методов сравнения, метода стандартных добавок и формирования сигналов холостой пробы, а также для контроля и поверки вольтамперометрической аппаратуры.

Работа в реальном масштабе и конструктивное ограничение размеров встроенного в полярограф эквивалента требует построения эквивалента по «гибридной» аналого-цифровой схеме. При этом аналоговая часть формирует фарадеевский ток, а цифровая (АЦП, микропроцессор, ЦАП) – емкостной ток.

В разработанном эквиваленте фарадеевский ток соответствует наличию двух деполяризаторов с обратимой и необратимой электрохимическими реакциями. Емкостный ток формируется микропроцессором в виде цифрового кода перемножением производной электродного потенциала на значения зависящий от потенциала емкости двойного слоя. Эти значения для любого потенциала определяются на основе линейной интерполяции введенной в ППЗУ микропроцессора дискретной вольт-фарадной экспериментальной зависимости контрено выбранного фонового электролита. Количество дискретных точек этой зависимости определяет точность интерполяции. Поляризующее напряжение, потенциалы полуволн и концентрации электроактивных компонентов могут изменяться в широких пределах. Число валентных электроннов регулируется от 1 до 3. Объемное сопротивление фонового электролита изменяется от 0 до 1 кОм. Установлено соответствие реальным вольтамперограммам кривых, полученных с помощью эквивалента.

1. Глебов Д.В. , Вяселев М.Р. Тезисы докладов Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии», Москва, 2002, 111 с.

6C11

МИКРОПРОТОЧНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ

Е.И. Моросанова*, В.Н. Зимин**, В.В. Амеличев**, И.В. Годовицын**, О.А. Малых*, К.А. Логинова*, Ю.А. Золотов*

**МГУ им М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119992, Москва, Ленинские горы, e_morosanova@mtu-net.ru*

*** ГУ НПК "Технологический центр" МИЭТ, 124498,Москва, Зеленоград, проезд 4806, д.5, V.Zimin@tcen.ru.*

Создание интегрированных систем химического анализа на микрочипах предполагает возможность осуществления в микромасштабе всех этапов анализа от пробоподготовки до измерения анали-тического сигнала. Цель настоящей работы состояла в разработке универсальной микропроточной системы для сорбционного кон-центрирования и разделения. Микропроточная система (6 х 3 см) изго-товлена путем анодной посадки на стекло пластины моно-кристаллического кремния, на которой с помощью анизотропного травления были сформированы микроканалы. Глубина микроканалов составляет 50 мкм, для удерживания частиц сорбента в микроканалах создан небольшой выступ-дамба, высота которого составляет 25 мкм. Формирование каналов и входов потребовало всего трех операций фо-толитографии. Для контроля заполнения микроканалов частицами сорбентов и сорбции окрашенных соединений использовали опти-ческий микроскоп Jehatech-500.

Аналитические возможности системы продемонстрированы на примере определения фенолов и нитрит-ионов. В первом случае

через микроканал, заполненный анионообменником на основе силикагеля (с размером частиц 30 мкм) пропускали азокраситель, полученный в результате off-line сочетания фенолов с катионом диазония сульфаниловой кислоты. Во втором случае – азокраситель был получен в режиме on-line. Для этого задействовали два канала: первый был заполнен ксерогелем, модифицированным смесью сульфаниловой и хромотроповой кислот ("депо" аналитических реагентов), второй – тем же анионообменником. При прохождении содержащего нитрит-ионы раствора через "депо" аналитических реагентов происходило химическое взаимодействие, в результате которого образовывался азокраситель, который затем сорбировался во втором канале.

Работа выполнена при финансовой поддержке НАТО, программа "Наука для мира", проект SfP974373 и РФФИ, проект 03-03-32892

6C12

МИКРОГРАВИМЕТРИЯ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Т.А. Кучменко, Я.И. Коренман, Ю.Е Силина

Воронежская государственная технологическая академия, Россия 394000 Воронеж, пр. Революции 19, korenman@vgta.vrn.ru

Цель исследования – микрогравиметрическое определение легколетучих соединений (ЛС) в образцах строительных материалов. Содержание ЛС в газовой фазе находили путем взвешивания паров на тонких пленках сорбентов. Объекты исследования – полимерные плиты, строительная замазка, декоративная самоклеющаяся пленка. В задачи исследования входит определение состава равновесной газовой фазы, выбор сорбентов, оптимизация условий детектирования.

Установлено, что с поверхности строительных материалов происходит эмиссия ЛС (формальдегид, аммиак, фенол, ацетон). На основе базы данных по микрогравиметрическому анализу ЛС для детектирования основных ЛК газовой фазы в качестве модификаторов электродов пьезокварцевого резонатора применены полиэтиленгликоль-адипинат, пчелиный клей, Тритон Х–100 и Апиезон–N. При экспонировании паров многокомпонентных систем установлено, что фенол в смеси с ацетоном на пленках Тритона Х–100 и полиэтиленгликольадипината проявляет “независимый” характер сорбции, формальдегид и фенол на пленке пчелиного клея – “вытеснительный”; сорбция смеси аналитов на Апиезоне–N осуществляется по механизму “сотрудничества”. Оптимальная масса пленок 10 – 20 мкг, объем вводимой пробы воздуха 3 $см^3$. Для увеличения скорости и полноты перехода ЛС в газовую фазу пробу измельчают, пробоотбор проводят методом дискретной газовой экстракции (устанавливают время достижения равновесного состояния в системе газ – твердый аналит).

Микрогравиметрия легколетучих соединений строительных материалов применима для анализа воздуха помещения после ремонта и установления времени прекращения эмиссии аналитов с поверхности образцов (время начала безопасной эксплуатации отремонтированного помещения).

6C13

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ЖИРОВОЙ И МЫШЕЧНОЙ ТКАНЕЙ МЕТОДОМ ПЬЕЗОКВАРЦЕВОГО МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ

Т.А. Кучменко, Я.И. Коренман, Н.Н. Смагина

Воронежская государственная технологическая академия, 394000 Воронеж, пр. Революции, 19; korenman@vgta.vrn.ru

Актуальная задача анализа пищевых продуктов – определение показателей безопасности, качества и подлинности готовых продуктов, а также сырья. Перспективны сенсорные методы, характеризующиеся селективностью, низкими пределами обнаружения, компактностью аппаратурного определения, надежностью и простотой выполнения анализа.

Цель исследования – разработка нового способа фиксирования изменений в составе равновесной газовой фазы жировой и мышечной тканей. Применение пьезосенсоров улучшает метрологические характеристики определения по сравнению со стандартными методиками, повышает селективность определения, сокращает время пробоотбора и пробоподготовки.

Задачи исследования включают оптимизацию работы сенсора при модификации электродов пленками сорбентов (выбор модификаторов, отбор и подготовка пробы).

В качестве модификаторов электродов изучены стандартные хроматографические фазы различной природы (полиэтиленгликольсукцинат, полиэтиленгликольсебацинат, полиэтиленгликоль-2000, тетрабензоатпентаэритрита, полиэтиленгликольадипинат, поливинилпирролидон, апиезон-N, апиезон-L), а также пчелиный воск. Эти модификаторы обеспечивают максимальный отклик сенсора и минимальный дрейф нулевого сигнала. Предложена матрица сенсоров с разнородными покрытиями для повышения селективности анализа легколетучей фракции жировой и мышечной тканей, существенно изменяющейся при хранении.

Закономерности сорбции продуктов окисления, содержащихся в равновесной газовой фазе мышечной и жировой тканях изучали в статических условиях с применением ячейки детектирования с инжекторным вводом пробы. Установление состава, оказывающего влияние на формирование аромата, проводили в зависимости от продолжительности хранения жировой и мышечной тканей при 19 – 22°С.

Построены ″лепестковые″ диаграммы (″визуальные отпечатки″ аромата) равновесных газовых фаз, содержащих продукты окисления мышечной и жировой тканей на 8 пленках – модификаторах пьезокварцевого резонатора. Заметные различия аромата мышечной ткани по ″визуальным отпечаткам″ характерны только для глубоких изменений в составе анализируемых фаз. Напротив, анализ диаграмм равновесной газовой фазы жировой ткани показал возможность установления даже незаметных изменений качества жиров методом пьезокварцевого микровзвешивания.

6С14

СЕНСОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛКИЛАЦЕТАТОВ $C_2 – C_5$ В ВОЗДУХЕ

Я.И. Коренман, Д.А. Кудинов, Т.А. Кучменко

Воронежская государственная технологическая академия, Россия 394000 Воронеж, пр. Революции, 19;
korenman@vgta.vrn.ru

Актуальное направление аналитической химии – определение органических веществ в газовых средах тест–способами, характеризующимися низкими пределами обнаружения, повышенной селективностью, компактностью и мобильностью аппаратурного оформления.

Цель исследования состоит в разработке сенсориметрического способа определения алкилацетатов $C_2 – C_5$ в воздухе с применением селективных модификаторов электродов пьезоэлектрических резонаторов с высокой сорбционной емкостью.

Применяли кварцевые кристаллы АТ-среза с рабочей частотой колебаний 8-10 МГц. Электроды кристаллов модифицировали традиционными газохроматографическими неподвижными фазами различной природы (поливинилпирролидон, динонилфталат, эфиры полиэтиленгликоля). Модификаторы наносили микрошприцем в виде растворов сорбентов (1 мг/см^3), объемы которых регулировали в зависимости от их массы. Сорбцию алкилацетатов $C_2 – C_5$ изучали в статических условиях в ячейке детектирования с инжекторным вводом пробы. Ячейка выполнена из нержавеющей стали и представляет собой полый цилиндр (объем 50 см^3), закрывающийся герметичной крышкой.

В качестве изменяемого параметра, влияющего на чувствительность сенсора по отношению к сорбируемым парам, изучена масса пленочного покрытия. Получены изотермы сорбции этилацетата, бутилацетата и пентилацетата в диапазоне концентраций 0,5–200 мг/м^3 на всех изученных сорбентах. Установлены области Генри, рассчитаны кинетические параметры сорбции.

Изучено влияние строения сорбатов и сорбентов на эффективность и продолжительность сорбции. Рекомендованы пленочные покрытия с продолжительным временем “жизни”.

Для суммарного определения алкилацетатов $C_2 – C_5$ в воздухе предлагаются пленка поли-

этеленгликоль себацината с оптимальной массой 15 – 25 мкг. Предел обнаружения эфиров 0,5 мг/м^3, продолжительность анализа от отбора пробы до получения результатов в пределах 30 мин.

6С15

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ПОКРЫТИЙ И КОНТРОЛЬ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ ПЬЕЗОКВАРЦЕВОГО СЕНСОРА

О.А. Коновалова, Л.И. Анчикова, К.Ю. Нагулин, Р.Ф. Фахруллин, Е.Ю. Подшивалина

Казанский государственный университет, 420008, Казань, Кремлевская 18,
Olga.Konovalova@ ksu.ru

Представлено аналитическое устройство на основе пьезокварцевых резонаторов, позволяющих регистрировать единичные молекулярные взаимодействия –ДНК-ДНК, ДНК-РНК, ДНК-антитело.

В процессе пробоподготовки возникает проблема иммобилизации исследуемых биообъектов на твердых поверхностях. Это связано с тем, что пьезоэлементы имеют ограниченную нагрузочную способность из-за акустических потерь в покрытии, и на кварцевую поверхность можно наносить слой, содержащий акцепторную структуру толщиной не более 3−5 мкм. Поэтому необходимо исследовать и оптимизировать на микроуровне процесс активации чувствительного элемента сенсора. Метод атомно-силовой микроскопии, позволяющий достичь субатомарного разрешения при анализе поверхности, будет одним из основных инструментов, используемых при изучении структуры и ориентации белков и нуклеиновых кислот на поверхности твердого тела.

6С16

ТЕНДЕНЦИИ В ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИОНЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРОВ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

А.Б. Харитонов, С.П. Погорелова, О.М. Петрухин

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл. 9; uruso1@muctr.edu.ru

После 30 лет развития ионселективные полевые транзисторы (ИСПТ) являются сегодня общепризнанными и хорошо изученными представителем мембранных химических и биохимических сенсоров (БХПТ). Интерес к ним обусловлен их миниатюрностью и возможностью создания мультисенсорных систем на одном чипе. Однако по целому ряду причин, в первую очередь технологического характера, коммерческий интерес сегодня представляет только pH-чувствительный ИСПТ. Отличная от pH чувствительность достигается обычно использованием ионселективных мембран. Проблемой, однако, долгие годы считалась плохая совместимость мембраны с материалом затвора ИСПТ. Одним из успешных подходов к решению этой проблемы стало использование промежуточных, обычно акрилатных, слоев, обнаруживших хорошие адгезионные свойства с затвором. Использование таких мембран для приготовления ИСПТ, селективных по отношению к ряду ионов, позволило нам добиться повышения времени их функционирования до 3-4 месяцев.

Другой проблемой как химических, так и биосенсорных систем на основе мембранных ИСПТ является их недолговечность, связанная с изменением химического состава мембран во времени. Использование молекулярно импринтированных органических и неорганических полимеров позволяет не только во многом решить эту проблему, но и позволяет проводить определение веществ неионной природы. Недавно мы показали, что использование титан(IV)оксидного полимера, импринтированного карбоксикислотами, бензофосфонатами и тиолами, позволяет эффективно и высокоселективно определять эти соединения. Разработаны также БХПТ для определения сахаров, нуклеотидов и динуклеотидов. Возможность определения никотинамидадениндинуклеотида (NAD^+) открывает путь для определения ферментов, кофактором которых он является. В этом случае импринтирован сополимер акриламид/акриламидофенилборная кислота.

В докладе будут также обсуждены аналитические характеристики сенсоров и перспективы использования молекулярного импринтинга для приготовления сенсоров на основе ИСПТ.

6С17

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРОУГЛЕВОДОРОДОВ В ВОЗДУХЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ «ЭЛЕКТРОННОГО НОСА»

А.В. Калач

Институт МВД России, Воронеж 394065 Воронеж, пр-т Патриотов, 53; andrey_kalach@mnogo.ru

Актуально создание миниатюрных сенсорных устройств, характеризующихся низкими пределами обнаружения, надежностью и простотой эксплуатации. К числу таких устройств относится мультисенсорная система «электронный нос» – набор датчиков, находящихся в одинаковых условиях, с последующим выводом сигнала на регистрирующий прибор и математической обработкой полученных данных.

Для определения нитроуглеводородов (нитрометан, нитроэтан, 1– и 2–нитропропан) нами применена мультисенсорная система «электронный нос», состоящая из трех пьезосенсоров, расположенных в проточной ячейке, причем каждый сенсор имел индивидуальную схему возбуждения. Изучено влияние собственных характеристик пьезосенсоров и условий эксперимента на результаты определений. Оптимизированы варьируемые параметры анализа (масса пленки, расход газа-носителя) для систем нитроуглеводород – модификатор пьезорезонатора, рассчитаны метрологические характеристики определений. Для всех изученных аналитов построены изотермы сорбции. В области низких концентраций изотермы описываются уравнением Ленгмюра. Установлено, что увеличение массы пленки модификатора более 15 (*динамические условия*) и 20 мкг (*статические условия*) снижает аналитический сигнал пьзосенсора вследствие уменьшения объема сорбента и затухания колебаний пьезосенсора в предэлектродных слоях сорбента. При нанесении на электроды пьезосенсора модификатора с массой менее 10 мкг возрастают ошибки детектирования, снижается воспроизводимость результатов при определениях на новых пленках сорбента вследствие высокой чувствительности пьезосенсора в области низких концентраций нитроуглеводородов.

Для обработки сигналов пьезосенсоров применена искусственная нейронная сеть (ИНС) прямого распространения с алгоритмом обучения «обратное распространение ошибки». В результате настройки и оптимизации параметров ИНС средняя относительная ошибка обучения составила 5%, а максимальная ошибка прогнозирования не превышает 8%.

6С18

О ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ АТМОСФЕРНОГО МОНИТОРИНГА ТИПА “ЭЛЕКТРОННЫЙ НОС”

Э.И. Соборовер

НИИ химии Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, ГСП-43, пр. Гагарина, 23, корп.5, sobor@ichem.unn.runnet.ru

Обоснована актуальность разработки мультисенсорной системы анализа атмосферного воздуха на пять основных приоритетных неорганических загрязнителей: оксид углерода, диоксиды серы и азота, аммиак, сероводород (СДЯВ) для передвижной автоматической станции атмосферного мониторинга. Сделан краткий анализ коммерческих и исследовательских мультисенсорных систем типа “Электронный нос” с точки зрения типов используемых сенсоров и сенсорных материалов.

Проведен поиск групповой реакции на газы СДЯВ среди трех классов органических реагентов, в результате которого выбраны органические красители двух классов: трифенилметанового и акридинового.

Приведены основные требования, предъявляемые к чувствительным материалам химических сенсоров в мультисенсорной системе. Обосновано применение функциональных полимеров в качестве чувствительных материалов сенсоров в мультисенсорной системе как отвечающих требованию термодинамической стабильности и стабильности сенсорных характеристик во времени.

Обосновано применение в мультисенсорной системе двух видов химических сенсоров: плосковолноводного оптического (ПВО) с высокоэффективным ПММА-волноводом и на поверхностно-акустических волнах (ПАВ) в конструкции линии задержки как обеспечивающих высокую чувствительность и удовлетворительное быстродействие.

Показано, что основным требованием к химическим сенсорам в мультисенсорной системе является требование о соразмерности

аналитических откликов по всем контролируемым компонентам во всем интервале их концентраций в воздухе.

Для мультисенсорной системы предложены конструкции ПВО-, ПАВ- и акустооптического мультисенсоров, выполненных на единой сенсорной платформе на основе монокристалла кварца АТ-среза.

6С19

ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ПОВЕРХНОСТНО-АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛНАХ ДЛЯ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ АТМОСФЕРНОГО МОНИТОРИНГА

Э.И. Соборовер, С.Е. Леонтьев, А.Ю. Абашкин

НИИ химии Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, ГСП-43, пр. Гагарина, 23, корп.5, sobor@ichem.unn.runnet.ru

Исследовано влияние основных загрязнителей атмосферного воздуха – оксида углерода, аммиака, диоксида серы, сероводорода – в концентрациях от нескольких мг/м^3 до десятков мг/м^3 в потоке лабораторного воздуха на частотные характеристики сенсорного элемента на поверхностно-акустических волнах (ПАВ) в конструкции линии задержки с базовой частотой 170 МГц. Сенсоры представляли собой кристаллы кварца АТ-среза с чувствительными покрытиями, нанесенными в пространство между встречно-штырьевыми преобразователями. В качестве чувствительных покрытий исследованы тонкие (порядка 0.1 мкм) пленки функциональных полимеров на основе ПММА и ПДМС. Для учета влияния воздуха на характеристики ПАВ-сенсора применена процедура вычитания вклада так называемой модельной смеси в аналитический отклик, которая позволила четко выделить вклады физической и химической адсорбции в общую сорбцию газов полимерными пленками. Найдено, что физическая адсорбция молекул воздуха диаметрально противоположно влияет на изменение ПАВ-частоты сенсоров с чувствительными покрытиями на основе ПММА и ПДМС. Установлено, что молекулы оксида углерода не вступают в химическое взаимодействие с катионами органических красителей –центрами хемосорбции. Изотермы хемосорбции трех газов, полученные расчетным путем с помощью программ аппроксимации, в области малых концентраций (до 30 мг/м^3) в воздушном потоке описываются линейными уравнениями, а в более широкой области концентраций — изотермами Лэнгмюра с высокими коэффициентами корреляции. Построена трехмерная диаграмма сенсорной чувствительности, которая показывает, что как минимум 4 чувствительных покрытия на основе ПДМС удовлетворяют основному требованию, предъявляемому к сенсорам в мультисенсорных системах – дают соразмерные оклики на все исследованные газы во всем интервале исследованных концентраций.

6С20

ПЛОСКОВОЛНОВОДНЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ АТМОСФЕРНОГО МОНИТОРИНГА

Э.И. Соборовер, И.Л. Зубков

НИИ химии Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, ГСП-43, пр. Гагарина, 23, корп.5, sobor@ichem.unn.runnet.ru

Ранее был разработан плосковолноводный оптический химический сенсор трехслойной конструкции (ПОХС): полимерные тонкопленочные волновод и чувствительный слой, нанесенные на кварцевую подложку. Получен градуировочный график (ГГ) сенсора на аммиак в интервале концентраций (0 – 2.13) мг/м^3; расчетный предел обнаружения аммиака в воздухе составил: ПрО = 0.02 мг/м^3 (29 ppb), что равно 0.5 ПДК$_{сс}$ среднесуточной в атмосферном воздухе.

Исследовано влияние CO, NH_3, SO_2, H_2S (СДЯВ) на фотоотклик ПОХС. Методика исследования отклика включала 1) измерение аналитического сигнала в газовых потоках, названных модельными, т.к. они содержали искусственный воздух без СДЯВ и 2) измерение аналитического сигнала в газовых потоках, содержащих СДЯВ. Построение градуировочных графиков проводилось путем вычитания из временной зависимости сенсора в присутствии газа – загрязнителя временной зависимости, полученной в присутствии модельной смеси.

В качестве меры сенсорной чувствительности взят коэффициент A из уравнения ГГ $U(B)=Ac$(мг/м^3)$+B$, где $U(B)$ – фотоотклик сенсора, а c(мг/м^3) – концентрация определяемого вещества.

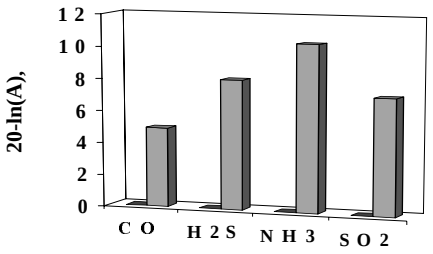


Диаграмма сенсорной чувствительности ПОХС в присутствии четырех газов

Величины чувствительности для всех четырех газов соразмерны, следовательно, ПВО-сенсор перспективен для разработки оптического мультисенсора на единой сенсорной платформе для системы атмосферного мониторинга.

6C21

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ АНАЛИЗ НА ОСНОВЕ МУЛЬТИСЕНСОРНЫХ СИСТЕМ С ЛАЗЕРНЫМ СКАНИРОВАНИЕМ

Ю.Е. Ермоленко, В.В. Колодников, Ю.Г. Мурзина, Ю.Г. Власов

Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9; sensor2000@VK5346.spb.edu

Исследование посвящено разработке мультисенсорных систем с получением мембран сенсоров с заданным составом и, т.о., с оптимальными сенсорными характеристиками, для анализа ряда полипептидов и создания биологических и медицинских аналитических систем. Созданы мембраны на базе трансдъюсеров с лазерным сканированием на основе различных ферментов (уреаза, холинэстераза, пенициллинлаза) в сочетании с системами микрокапиллярного электрофореза для анализа сложных биомолекул.

6C22

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СЕНСОРЫ

Е.И. Моросанова*, Н.Ю. Стожко**, Л.И. Колядина**, Ж.М. Азарова*, С.В. Фомина*

** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова 119992, г. Москва, Ленинские горы, e_morosanova@mtu-net.ru*

*** Уральский государственный экономический университет 620219, г. Екатеринбург, 8 Марта, 62, sny@usue.ru*

Новые композиционные материалы находят все большее применение в химическом анализе, в том числе и для создания чувствительных электрохимических сенсоров. Большие возможности для получения токопроводящих углеродсодержащих композиционных материалов открывает золь-гель технология. Цель настоящего исследования состояла в разработке планарных толстопленочных золь-гель электродов для определения ионов кадмия, свинца, меди(II), железа(II, Ш) методом инверсионной вольтамперометрии. При изготовлении сенсоров применяли как гомогенный, так и гетерогенный варианты осуществления реакции гидролиза алкокси-силана в водно-этанольной среде в присутствии модификатора. В ка-честве прекурсоров использовали тетраэтоксисилан и метилтри-метоксисилан, в качестве модификаторов золь-гель сенсоров – неор-ганические (каломель) и органические (1,10-фенантролин, 2,2'-дипи-ридил) соединения, обеспечивающие селективное концентрирование определяемого иона.

Условия получения модифицированных золь-гель сенсоров выб-раны в результате исследования влияния состава гидролизующейся смеси, типа углеродсодержащих чернил, типа подложки, природы и концентрации модификатора, режима высушивания на физико-хими-ческие свойства золь-гель электродов. Найдены условия электро-химического концентрирования и определения ионов кадмия, свинца, меди (II), железа (II, Ш) с помощью разработанных золь-гель сенсоров и установлены метрологические характеристики методик их определения. В докладе будут приведены результаты анализа природных и питьевых вод на содержание ионов свинца, кадмия и об-щего железа, а также результаты вещественного анализа белых и красных вин на содержание железа(П) и железа(Ш) с помощью предложенных сенсоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 02-03-33266

6С23

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА КРЕМНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ И ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ

О.Ю. Наджафова, М.В. Дроздова, А.В. Богдан

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64, Киев, 01033, Украина, nadzhafova@univ.kiev.ua

Разработка чувствительных элементов оптических сенсоров является актуальной задачей. В этой области перспективны композитные пленочные покрытия, в частности, на основе оксида кремния и органического полимера, полученные по золь- гель технологии и содержащие аналитические реагенты.

В данной работе получены пленки на основе оксида кремния, модифицированные хромофорными органическими реагентами – люмогаллионом (ЛГ), бромпирогаллоловым красным (БПК) и фенилфлуороном (ФФ). Синтез производился путем кислотного гидролиза тетраэтилортосиликата в присутствии неионного (Тритон Х-100) и катионного (цетилтриметиламмоний бромида) поверхностно-активных веществ (К и Н ПАВ). Полученный золь наносили в виде пленки на стекло. Толщина пленки оценивалась методом оптической интерференции и составляла 700- 2000 мкм в зависимости от условий синтеза пленки. Показано, что введение ПАВ в исходный золь существенно улучшает механическую и химическую стойкость покрытий.

Изученные красители частично вымываются с поверхности полученных пленок в отсутствие ПАВ и достаточно прочно удерживаются в присутствии К и Н ПАВ. Протолитические характеристики реагентов в пленках и в растворе, исследованные спектрофотометрически в отсутствие и присутствие мицелл ПАВ меняются аналогично, что свидетельствует об образовании мицелл ПАВ в фазе сорбента. Показано, что изученные красители, капсулированные в пленках оксида кремния, образуют комплексы с Mo (VI), Pb (II), Al (III). В оптимальных условиях комплексообразования получены градуировочные графики для определения данных ионов спектрофотометрически с применением композитных пленок. Линейность графиков лежит в диапазоне – 1.10^{-6} – $1. 10^{-5}$ моль/л. Разработанные покрытия могут представлять интерес в качестве чувствительных элементов оптических сенсоров.

6С24

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ОПТИЧЕСКИХ pH-СЕНСОРОВ

Т.Ю. Русанова, С.Н. Штыков, А.Ю. Бабушкина

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410026, Саратов, Астраханская, 83. shtykovsn@info.sgu.ru

В последнее десятилетие интенсивно развивается направление, посвященное использованию золь-гель технологии для создания чувствительных элементов химических сенсоров. Золь-гель технология позволяет получать высокотвердые термически устойчивые прозрачные материалы различных конфигураций с регулируемой пористостью. Принцип золь-гель-процесса заключается в переходе жидкого раствора алкоксида кремния (например, тетраэтоксисилана, ТЕОС) в гель при гидролизе и поликонденсации, который затем превращается в стекло, монолитный композит, порошок или тонкопленочное покрытие.

Предварительно нами изучено влияние основных параметров золь-гель процесса (pH, соотношение H_2O:ТЕОС, присутствие катализаторов и ПАВ) на характеристики получаемых материалов. Установлены оптимальные условия формирования пленок и порошков на основе ТЕОС. Для иммобилизации кислотно-основных индикаторов их раствор вводили в реакционную смесь на начальном этапе процесса. В качестве индикаторов нами использовались бисазосоединения - конго красный и бензопурпурин. Показано, что введение катионных поверхностно-активных веществ способствует более прочному закреплению индикаторов.

Определены величины pK индикаторов, иммобилизованных в золь-гель материалах, динамические диапазоны их работы в качестве чувствительных элементов оптических pH-сенсоров и времена отклика. Проведено

сравнение протолитических свойств иммобилизованных индикаторов с таковыми в водных и водно-мицеллярных растворах. Показано, что при введении индикаторов в золь-гель материалы происходит расширение интервала pH, в котором происходит изменение окраски индикатора.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования РФ, проект № E02-5.0-65.

6C25

ОПТИЧЕСКИЙ pH-СЕНСОР НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОГО ПОЛИМЕРА

И.П. Горелов, С.С. Рясенский, М.В. Федорова, С.В. Картамышев

Тверской гос. университет, ул. Желябова, 33, Тверь 170000, p000105@tversu.ru

В последние годы все чаще появляются сообщения о создании оптических сенсоров pH (ОС-pH) на основе электропроводных полимеров (ЭП), для которых окраска, зависящая от pH, является внутренне присущим свойством и, следовательно, не ухудшается в течение всего срока жизни такого сенсора. Ранее изучены сенсоры на основе поли(анилина) [1] и поли(пиррола) [2]. В настоящей работе описан ОС-pH на основе поли(*о*-толуидина) (ПОТ)..

ОС-pH изготовлен нанесением пленки ПОТ, полученного методом химической полимеризации *о*-толуидина, на поверхность пластинки из полиметилметакрилата. Пластинки размером 1х4,5 см погружали в раствор, содержащий 1 моль/л HCl, 0,1 моль/л *о*-толуидина и 0,1 моль/л персульфата аммония. Полимеризация протекала при комнатной температуре и постоянном перемешивании, после чего пластинки промывали этанолом и водой. Изготовленный сенсор помещали в спектрофотометрическую кювету толщиной 1 см, которую заполняли буферным раствором, имеющим нужное значение pH, после чего снимали спектр поглощения сенсора в диапазоне длин волн 400-1200 нм на спектрофотометре СФ-2000.

Сохраняя терминологию, принятую для поли(анилина), можно сказать, что наиболее обычной формой ПОТ является основание эмеральдина (I), который может быть восстановлен до основания лейкоэмеральдина (II), окислен до основания пернигро(*о*-толуидина) (III) или протонирован до соли (IV). Превращение I его протонированием в **IV** сопровождается сильными изменения в его электронном спектре. Эти изменения могут быть объяснены различной степенью протонизации в полимерной цепи.

Измерение pH производилось по зависимости оптической плотности $A_{макс}$ от pH при $\lambda_{макс}$, соответствующей максимуму светопоглощения форм I или IV. Ошибка измерения pH составляла 0,04-0,06 ед. pH в середине диапазона pH 1,5-12 и около 0,1 ед. pH по его концам. Изготовленный сенсор работоспособен в течение не менее месяца.

1. Jin Z., Su Y., Duan Y. // Sens. Actuators B. 2000. V.1. № 1-2. P.118.

2. De Markos S., Wolfbeis O.S. // Anal. Chim. Acta. 1996. V.334. P.149.

6C26

ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С КОВАЛЕНТНО-ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ МЕТАЛЛОИНДИКАТОРАМИ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

С.В. Шереметьев, В.В. Кузнецов, Ю.В. Ермоленко, А.Я. Желтов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047, А-47, Миусская площадь, д. 9, kuzn@muctr.edu.ru

Предложено использовать в качестве матрицы чувствительных элементов оптических сенсоров модифицированную полистирольную плёнку, содержащую в поверхностном слое макромолекул аминофенильные фрагменты. Изготовление плёнки осуществлено прессованием расплавленного полистирола с последующим нитрованием его поверхности, восстановлением нитрогрупп до аминогрупп и осуществлением иммобилизации моноазосоединений - производных хромотроповой и аш-кислот, по диазотированным аминогруппам полистирольной матрицы с образованием реагентов группы арсеназо III.

В динамическом режиме исследованы кислотно-основные и комплексообразующие свойства иммобилизованных с бисазозамещенными хромотроповой кислоты: 2-полистиролазо-1,8-дигидроксинафталин-3,6-дисуль- фокислота (комплексообразование с La);

2-полистиролазо-7-(2-арсонофенилазо)-1,8-дигидрок- синафталин-3,6-дисульфокислота (комплексообразование с U(VI)),

2-полистиролазо-7-(2-карбокси-фенилазо)-1,8-дигид- роксинафталин-3,6-дисульфокислота и 2-полистиролазо-7-(2-сульфо-4-нитрофенилазо)-1,8-дигидроксинафталин-3,6-дисульфокислота (комплексообразование с Ba).

Найдено, что постоянная времени чувствительного элемента не зависит от вида индикатора и природы металла, но зависит от концентрации последнего. Разработанные чувствительные элементы пригодны для определения металлов в проточном режиме.

Работа поддержана грантом РФФИ–04-03-32360.

Секция 7.
Спектроскопические методы анализа

Устные доклады
Заседание 1

7У1

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ: ТЕХНИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

В.Т. Суриков*, В.Н. Музгин**

** Институт химии твердого тела УрО РАН, 620219, Екатеринбург, Первомайская, 91, surikov@ihim.uran.ru*

*** Уральский государственный технический университет-УПИ, 620002, Екатеринбург, Мира, 19, muzgin@dpt.ustu.ru*

Рассмотрены направления и результаты модернизации оборудования ИСП-МС за 20-летний период, направленные на улучшение метрологических и эксплуатационных характеристик. Оптимизирована геометрия конусов интерфейсов, появился разъемный интерфейс. Снижение разрежения внутри интерфейсов повысило их пропускающую способность, понизило пределы обнаружения, улучшило стабильность измерений. Трехапертурный интерфейс, уменьшающий дискриминацию масс, пока не заинтересовал производителей приборов. Показана возможность сокращения ионных линз до 2 (цилиндр и фотон-стоп). Предложена новая схема защиты детекторов от света входной зеркальной линзой, поворачивающей ионный поток на 90 градусов. Разрешение анализаторов повысили применением двойной фокусировки и газовых систем очистки ионного тока от мешающих ионов, что делает ненужным применение «холодной» плазмы. Газовые системы привлекательны компактностью и эффективностью. Появились время-пролетные анализаторы, обладающие наивысшей скоростью регистрации спектров и повышением точности определения изотопных отношений. Вакуум анализаторов обеспечивают легкие и эффективные турбомолекулярные насосы. Среди детекторов доминируют многодинодные электронные умножители, однако уже успешно апробирован сцинтилляционный детектор со сроком службы до 10 лет. Мультиколлекторные системы регистрации улучшают точность измерений изотопных отношений. Завоевали популярность компактные твердотельные генераторы плазмы. Значительно уменьшились габариты спектрометров, отмечена тенденция к их удешевлению. Улучшаются программное сопровождение и базы данных. Распылительные системы дополнены моделями с низким расходом образцов и высокой эффективностью их использования. Рассмотрены методы непосредственного анализа твердых проб с лазерной абляцией и обсуждены пока еще нерешенные проблемы.

7У2

ГИБРИДНЫЕ ПЛАЗМЕННЫЕ АТОМНО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ТВЕРДЫХ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

А.И. Сапрыкин, И.Р. Шелпакова

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, saprykin@che.nsk.su

В докладе будут представлены сравнительные данные аналитических возможностей плазменных масс-спектрометрических и атомно-эмиссионных методов (ИСП-МС, ИСП-АЭС и ДДП-АЭС) многоэлементного анализа высокочистых твердых веществ с предварительным концентрированием микропримесей.

Прямой анализ твердых проб методом ИСП-МС требует перевода в раствор с концентрацией матричного элемента 0.1 – 0.05%, т.е. фактически разбавления пробы в 10^3 раз, что ограничивает пределы обнаружения примесей уровнем 10^{-6} – 10^{-9} % мас. Предельно низкие пределы обнаружения нераспространенных примесей на уровне 10^{-10} – 10^{-11} % мас. могут быть достигнуты при коэффициенте концентрирования $>10^3$. Наиболее эффективны безреагентные методы концентрирования, вносящие минимум загрязнений в процессе пробоподготовки, например, вакуумная отгонка основы.

В отличие от ИСП-МС, метод ИСП-АЭС допускает содержание основы пробы в растворе до 1 - 2%, что позволяет выполнять анализ концентратов, содержащих значительные количества остатков основы пробы. Пределы обнаружения примесей при прямом ИСП-АЭС анализе составляют 10^{-5} – 10^{-7} %, при анализе с предварительным концентрированием - 10^{-6} – 10^{-8} %. Большие значения коэффициентов концентрирования в сочетании с

этим методом целесообразны только для распространенных элементов-примесей.

Метод АЭС с возбуждением атомов двухструйном дуговом плазмотроне (ДДП-АЭС) дает возможность прямого анализа твердых проб без перевода ее в раствор. Слабые матричные влияния в ДДП-АЭС позволяют использовать неполную отгонку основы пробы и образцы сравнения на основе графитового порошка. При прямом анализе метод дает возможность получить для нескольких десятков примесей пределы обнаружения на уровне 10^{-4}–10^{-6} % мас., с концентрированием – 10^{-6}–10^{-8} % мас.

Аналитические возможности прямых и гибридных плазменных атомно-спектральных методов будут продемонстрированы и сравнены на конкретных примерах анализа высокочистых веществ.

7У3

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ВОД, ПОЧВ И АЭРОЗОЛЕЙ МЕТОДАМИ ICP-AES И ICP-MS

В.К. Карандашев, С.В. Носенко

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых веществ РАН, 142432, Московская обл., Черноголовка. karan@ipmt-hpm.ac.ru

В докладе на примере анализа природных и питьевых вод, почв, грунтов и донных отложений, а также проб аэрозолей показаны возможности и ограничения двух многоэлементных методов: атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Обсуждены преимущества совместного использования ICP-AES и ICP-MS.

Приведены методики анализа вод, почв и аэрозолей с использованием ICP-AES (ICAP-61, *Thermo Jarrell Ash, США*) и ICP-MS (X-7, *Thermo Elemental, США*).

При анализе природных и питьевых вод методика анализа включает в себя следующие стадии:

1. ICP-AES определение основных компонентов (Na, Mg, S, K, Ca) и микроколичеств некоторых других элементов (Li, B, Al, Si, P, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba).
2. ICP-MS определение более 60 элементов с использованием стронция или бария в качестве внутренних стандартов.
3. Проверка правильности выполнения анализа путем сравнения результатов определения ряда элементов двумя независимыми методами.

Пределы обнаружения (ПО) составляют от 50÷150 мкг/л для K, P и S до 1 нг/л для Y, Nb, Ru, Rh, Sb, РЗЭ, Hf, Ta, Re, Os, Ir, Pt, Au, Tl, Th и U. Величину ПО для As, Se можно уменьшить с 0.2 ÷ 1 мкг/л до 0.02 мкг/л при использовании ССТ ячейки масс-спектрометра X-7. При анализе почв грунтов и донных отложений величина ПО для многих примесных элементов не превышает 1÷10 нг/г (определение валового состава) и 0.1÷1 нг/г (определение кислоторастворимых форм).

Для определения элементного состава аэрозолей, отобранных на фильтры АФА-ВП, проводили предварительное разложение проб сплавлением с сульфатом аммония при 550°С с последующим растворением остатка в смеси кислот. Возможно определение до 60 элементов с ПО от 1 мкг/фильтр для Na, Ca и Fe до 0.1÷1 нг/фильтр для In, Sb, Cs, РЗЭ, Hf, Ta, Tl, Bi, Th и U.

7У4

СПЕКТРОМЕТРЫ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА ПО ГРИММУ – ОСОБЕННОСТИ МЕТОДА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

А.С. Инкин, К.В. Григорович, Е.В. Яйцева

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119991 Ленинский пр. 49,
inkine@ultra.imet.ac.ru

В работе рассмотрены основные аспекты метода оптической эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом (GD-OES), актуальные и изучаемые в настоящее время проблемы, связанные с его оптимизацией, усовершенствованием и применением.

Рассмотрены особенности метода (GD-OES)на приборе SA-2000 фирмы LECO. Продемонстрированы аналитические и метрологические возможности метода.

На приведенных примерах, проиллюстрированы возможности спектрометров тлеющего разряда для объемного химического анализа токопроводящих веществ и для послойного количественного анализа покрытий на токопроводящих материалах. Показано, что эф-

фективное применение метода послойного количественного анализа возможно для исследования поверхности сталей после азотирования, карбонитрирования, науглероживания и другой термохимической обработки. На многочисленных примерах продемонстрировано, что с помощью данного высокоэффективного метода могут проводиться исследования загрязнения на поверхности металла и границах раздела покрытие-основа, миграции и диффузии компонентов покрытия, неоднородность поверхности и подложки, адгезия, включения и вздутия в покрытиях. Современное программное обеспечение современных спектрометров тлеющего разряда позволяет оценить толщины слоев и удельную масса материала покрытий. Показано, что для получения комплексных данных о толщине слоя, его элементном составе, характеристике концентраций матричных и примесных элементов, данный метод в настоящее время не имеет альтернативы.

При установке на спектрометр высокочастотного источника, возможно, использовать метод для анализа непроводящих покрытий. Приведено сравнение характеристик спектрометра тлеющего разряда при анализе проводящих и непроводящих покрытий. Проведено обсуждение возможностей прибора для анализа непроводящих покрытий на металлических материалах.

7У5

КОМПЬЮТЕРИЗИРОВАННЫЙ ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ: ПЕРСПЕКТИВЫ И ВОЗМОЖНОСТИ

С.Б. Заякина*, Г.Н. Аношин**,
А.Н. Путьмаков***

** Институт неорганической химии им.А. В.Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. Лаврентьева 3, sbz@che.nsk.su*
*** Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии им.ак. Трофимука СО РАН, 630090 Новосибирск, пр.Коптюга 3, zayak@uiggm.nsc.ru*
**** ООО « ВМК – Оптоэлектроника» 630090 Новосибирск, пр. ак.Лаврентьева 3*

Как показывает практика геохимии, особенно эффективно применение атомно-эмиссионного спектрального метода, который по богатству и надежности одновременно получаемой информации не имеет себе равных. Применение компьютеризированной системы для регистрации спектров и обработки спектральной информации переводит старый известный всем метод на новый современный уровень.

В настоящей работе применялась оригинальная автоматизированная установка, которая состоит из двухструйного плазматрона, факел которого расположен на оптической оси двух дифракционных спектрографов ДФС-8 ($\Delta\lambda$=0.2 нм) и ДФС-458 ($\Delta\lambda$=0.48 нм). Применение двух спектрографов позволяет одновременно регистрировать разные участки спектра с различным разрешением, исключая наложения от матричных элементов. Для регистрации спектров в касетных частях спектрографов располагаются Многоканальные Анализаторы Эмиссионных Спектров типа МАЭС, выпускаемые ООО «ВМК – Оптоэлектроника», г. Новосибирск. Прибор зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под №21013-01 (сертификат RU.C. 27.003A.N 9760).

В спектрографе ДФС-458 МАЭС располагали вместо корректирующей линзы по кругу Роуланда. Это позволило расширить регистрируемый диапазон длин волн, который составляет 190 – 370 нм вместо 230 –350 нм по паспорту прибора. При этом существенно резче записывается спектр, спектральные линии более узкие по сравнению с линзой.

Программный пакет “Атом” обеспечивает проведение атомно-эмиссионного анализа, выполняет обработку спектров, расчет градуировочных графиков в любых координатах, всестороннюю статистическую обработку градуировочных графиков, результатов анализа и промежуточных экспериментальных данных. Программное обеспечение метода разработано ВМК «Оптоэлектроника» совместно с ИНХ и ОИГГМ. Аналитик имеет возможность одновременно получать информацию как о макрокомпонентах основы, так и о содержании элементов на кларковом уровне, также имеется возможность проводить сцинтилляционный анализ, позволяющий судить о форме нахождения элемента в пробе.

Получены пределы обнаружения для благородных металлов и элементов платиновой группы на уровне $n\times10^{-5}$ г/т (при прямом определении без пробоподготовки). Для Al, As, B, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Se, Te, Tl, Zn, V, W, Zr (всего 25 эементов) пределы обнаружения на уровне $n\times10^{-6}$ г/т .

Заседание 2

7У6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЗООБРАЗУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ В ТВЕРДЫХ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВАХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ВРЕМЯПРОЛЕТНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

В.В. Безруков, М.А. Гурьянов,
И.Д. Ковалев, Д.К. Овчинников

ИХВВ РАН, 603950, Нижний Новгород, Тропинина 49, ovchinnikov@ihps.nnov.ru

Высокочистые твердые вещества, используемые в полупроводниковой промышленности и производстве оптических волокон, должны содержать газообразующие примеси (ГП) не выше 10^{-5} % масс. Очистка от ГП и их определение являются одной из основных проблем технологии высокочистых веществ.

Предложенный способ определения ГП в высокочистых веществах [1] и реализованный на его основе тандемный лазерный масс-рефлектрон (ТЛМР) [2] продемонстрировали возможности определения ГП на уровне активационных методов анализа [3].

Целью работы являлась разработка методик определения C, O и H в высокочистом кремнии и стеклах системы AsSe; C, и H в стеклах системы AsS. Методики включают специальные методы как предварительной, так и в ходе анализа очистки поверхности пробы лазерным излучением с модулированной добротностью. Аналитические характеристики методик исследованы на стандартных образцах Si серии CRM 369 и CRM 368; образцах Si, выращенных в атмосфере с различным содержанием водорода и дейтерия, As_2S_3 – с известным поглощением на линиях содержащих ГП и As_2Se_3 – легированных O. Проведены сопоставления с результатами активационного и ИК – спектроскопического анализа. Получены линейные зависимости аналитических сигналов от содержания ГП в интервале концентраций 10^{-6} – 10^{-3} % масс. Относительная случайная погрешность измерений не превышала 0.23. Предел обнаружения составил $n\times10^{-6}$ масс. % для стекол, $n\times10^{-7}$ % масс. для Si.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ 4.2 и РФФИ Грант 03-03-32947.

1. Ковалев И.Д. , Шмонин П.А. //Способ определения газообразующих примесей в высокочистых веществах. Патент РФ на изобретение № RU 2089884 C1 1997, 12 с.

2. Ковалев И.Д. , Малышев К.Н. , Шмонин П.А. //ЖАХ, 1998, Т.53, №1, с.38.

3. Безруков В.В. , Ковалев И.Д. , Малышев К.Н. , Овчинников Д.К // ЖАХ, 2002, Т.57, №1, с.378.

7У7

ИЗМЕРЕНИЕ ИЗОТОПИЧЕСКОГО СОСТАВА CO_2 И H_2O С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИОДНЫХ ЛАЗЕРОВ БЛИЖНЕГО ИК-ДИАПАЗОНА

А.И. Надеждинский*, Я.Я. Понуровский*,
Д.Б. Ставровский*
Г.Ю. Григорьев**, Ш.Ш. Набиев***,

** Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38, Россия,* nad@nsc.gpi.ru
*** Физический институт им. П.Н. Лебедева, 119991 Москва, Ленинский просп., 53, Россия,* selivan@mail1.lebedev.ru,
**** Институт Молекулярной физики РНЦ "Курчатовский институт" 123182 Москва, пл. Курчатова 1, Россия,* nabiev@imp.kiae.ru

В представленном устном сообщении обобщены данные по использованию диодных лазеров ближнего ИК-диапазона при определении изотопного состава. Более подробно результаты проведенной работы представлены ниже в стендовых докладах 7С22, 7С23, 7С24 и 7С25 (*редакция сборника*).

7У8

ФОРМИРОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА В ЛАЗЕРНОЙ ВРЕМЯПРОЛЕТНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

В.Б. Касьянов*, С.С. Потешин*, А.А. Сысоев*,
А.А. Сысоев*, Е.В. Фатюшина**

** Московский инженерно-физический институт (государственный университет)*
*** Институт общей неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,* sysoev@msl.mephi.ru

Несмотря на сделанные в лазерной времяпролетной масс-спектрометрии успехи, задача достижения требуемой воспроизводимости метода еще остается актуальной. Краеугольным камнем ее является формирование аналитического сигнала (масс-спектра), адекватного составу аналита. Исходным для генерации аналитического сигнала является формируемый из лазерной плазмы пакет ионов.

В докладе анализируются все стадии, на которых происходит трансформация ионных

сгустков от места их образования до записи детектируемых электрических сигналов. Из анализа следует, что главными факторами, влияющими на невоспроизводимость масс-спектров, являются процессы, имеющие место при разрушении плазмы. На правильности анализа сказываются все этапы, воздействия ионно-оптической системы на ионные сгустки. С учетом этих выводов используется дифференцированный подход к формированию и обработке аналитического сигнала. Для тех стадий, где происходит детерминированная трансформация ионных пакетов или сигналов, построена теоретическая модель для их коррекции. Там, где невоспроизводимость играет решающую роль (генерация пара и плазмы, разлет плазмы) использованы конструктивные и ионно-оптические средства. В частности, в области генерации плазмы использована комбинация магнитного и электрического полей, позволяющая обеспечить принудительное разрушение лазерной плазмы.

Приводятся экспериментальные результаты, демонстрирующие, что такой подход улучшает воспроизводимость формирования масс-спектров и правильность анализа в лазерной времяпролетной масс-спектрометрии.

Работа выполнена в рамках программы Отделения химии и наук о материалах РАН «Создание эффективных методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов»

7У9

СПОСОБЫ КОРРЕЛЯЦИОННОГО НОРМИРОВАНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ЛАЗЕРНЫМ ПРОБООТБОРОМ. АТОМНО-ИОНИЗАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

А.М. Попов, Т.А. Лабутин,
А.А. Горбатенко, В.В. Литвинова,
Н.Б. Зоров

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический ф-т, 119992 Москва, ГСП-3, Ленинские горы, д.1, корп.3.
zorov@laser.chem.msu.ru

Широкое применение в аналитической практике находят методы анализа, использующие лазерный пробоотбор, к достоинствам которого относят отсутствие предварительной пробоподготовки, малые, до 10^{-8} г, количества отбираемого материала, возможность локального и послойного анализа. Однако вариация состава пробы или энергии испаряющего лазера влияет на характер взаимодействия излучения с веществом пробы, а, следовательно, приводит к изменению отбираемой массы. Нормирование аналитического сигнала на опорный, несущий информацию о процессе испарения, позволяет учесть такие влияния.

Предложены способы корреляционного нормирования аналитического сигнала, которые позволяют использовать как линейные, так и нелинейные корреляционные связи между аналитическим и опорным сигналами. Они основаны на представлении аналитического сигнала как функции концентрации, так и функции опорного сигнала. В качестве опорных сигналов использовались: оптико-акустический, неселективный ионизационный и атомно-эмиссионный основы пробы, а также их сочетания; аналитическим сигналом являлся атомно-ионизационный.

Изложена модель, описывающая применение этих способов к методу одного стандарта, и на ее основе предложен корректированный метод определения концентрации. В случае линейной корреляционной связи, нормированным аналитическим сигналом являлся коэффициент пропорциональности, найденный из корреляционных диаграмм, а в случае нелинейной – первый коэффициент в разложении аналитического сигнала по степеням опорного сигнала. Показана зависимость используемых коэффициентов от концентрации лития при анализе различных алюминиевых сплавов. Такой подход дает возможность получить линейный градуировочный график, даже если анализируемые образцы различаются по составу основы.

Для алюминиевых сплавов различного состава (Al-Mg-Li, Al-Sc-Li, Al-Cu-Li) показаны преимущества корреляционного нормирования при определении концентрации Li по сравнению с традиционным способом нормирования: снижение пределов обнаружения в 1,5-2 раза, независимость нормированного аналитического сигнала от параметров испаряющего излучения, а также определение лития в тех случаях, где традиционные методы не позволяют построить градуировку.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант №04-03-32559)

7У10

ВОЗМОЖНОСТИ ЛАЗЕРНОГО АНАЛИЗАТОРА В КОНТРОЛЕ ИДЕНТИЧНОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

Р.С. Рыков, Г.А. Калабин, А.С. Дюринский, С.В. Рыков, С.Г. Алексеев, А.В. Иванов

Институт биохимической физики РАН, 117991 г.Москва,ул.Косыгина -4,ZAO-Formika@yandex.ru

Идентификация аутентичности продукции по многопараметровым образам является современной информационно-аналитической технологией, которая обеспечивает применение банков данных электронных образов продукции («файл-паспортов»), что позволяет исключить использования контрольных образцов в процедуре установления подлинности продукции (ГОСТ 51293-99). Методика основана на том, что тестируемые образцы могут отличаться друг от друга совокупностью характеристических параметров молекулярной динамики. Используются: частота максимума " ядра " спектрального распределения; параметр ассиметрии спектрального " ядра "; полуширина спектрального "ядра" ; интегральная оценка интенсивности динамического светорассеяния. Разработан ЛКА для реализации методики идентификации спирто-водочной продукции. Получены высокие показатели надёжности идентификации различных видов спирто-водочной продукции. ЛКА позволяет за 5-15 минут практически со 100 % вероятностью определять идентичность любого жидкого прозрачного продукта (водка, вино, сок, минеральная вода, лекарственные растворы и т.д.) эталону, объективно оценивать наличие взвешенных частиц в растворе, идентифицировать по создаваемому банку данных различные пищевые продукты и химические композиции. Использование веществ - идентификаторов позволяет расширить аналитические возможности ЛКА. Проведено опытное тестирование на ЛКА 6 образцов спирта и 16 видов водки. Из пяти образцов 3 (2, 4, 5) дали практически идентичное распределение сигнала светорассеяния. Они могут служить, после установления их токсической безопасности, в качестве эталона при оценке качества безопасности тестируемой продукции. Образцы 1 и 3 по полученным характеристикам несколько отличаются от эталонных, однако близки к ним. Это отражает особенности их рецептуры, т.е. требует дополнительного контроля токсичности. Для большинства образцов наблюдаются значительные количественные и качественные отличия характеристических функций от эталонных.

7У11

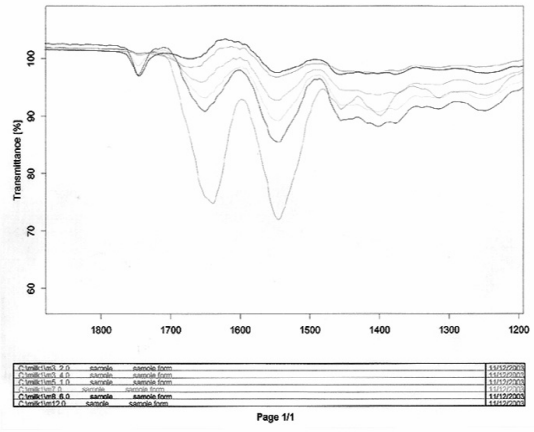
ПРЕЦИЗИОННЫЕ ДВУХКАНАЛЬНЫЕ ИНФРАКРАСНЫЕ ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРЫ (БЛИЖНЕГО И СРЕДНЕГО ДИАПАЗОНА) ISD-205/206. ПРИМЕНЕНИЯ В МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ФАРМАЦЕВТИКЕ

Н.Ю. Болдырев, Е.А. Виноградов, А.В. Калинин, В.М. Кривцун

Институт спектроскопии РАН, г. Троицк, Московская область, Россия., Тел. (095) 3340579, факс (095) 3340886 evinogr@isan/troitsk.ru

Приборы экспериментальной серии портативных двухканальных фурье-спектрометров ближнего и среднего ИК диапазона ISD-205/ISD-206 в комбинации со специальными приставками НПВО предназначены для количественного и качественного анализа компонент органических веществ в медицине, фармакологии, экологии и различных отраслях промышленности.

Ниже для примера представлены полученные нами спектры НПВО ряда стандартных образцов молока, изготовленные ГНУ ВНИМИ, с нарастающим содержанием белка.



Тот же прибор, но с кварцевой кюветной приставкой применен для идентификации препарата “бепродон”, изготовленного ФГУП ГНЦ “НИОПИК”.

Основные характеристики:

Спектральный диапазон:

MIR: 500 – 4000 cm^{-1}

NIR: 4000 – 12000 cm^{1}

Разрешение: 0.5 cm^{-1}

Сигнал/шум: 3500/скан.

Диапазон оптической плотности: 0.002–5.0A

Фотометрическая точность: 0.1%T

Масса: не более 25 кг

Основные особенности и варианты использования

+ *Открытая архитектура конструкции* позволяет создавать измерительные системы для различных фотометрических, рефлектометрических и радиометрических задач из разработанных модулей и приставок.

+ *Система динамической авто-юстировки* обеспечивает долговременную стабиль- ность интерферометра, необходимую при длительных измерениях и для мониторинга процессов, исключает необходимость подъюстировки прибора.

+ *Газовый подшипник интерферометра* создает возможность получить интерферо- граммы отличного качества и значительно удлиняет ресурс интерферометра.

+ *Двухканальная модификация* решает задачу повышения воспроизводимости и точности количественных измерений путем одновременной регистрации сигналов в измерительном и референтном каналах.

+ *Программное обеспечение (на основе ОС Win98)* GetSpectrumTM использует стандартный интерфейс Windows и содержит все необходимые процедуры управления, самоконтроля прибора и обработки сигналов (спектров).

+ *Специальные аналитические методики* легко совместимы с основным программным обеспечением. Программа GetSpektrumTM служит для активной связи с внешними модулями, содержит конверторы спектров в общеупотребительные форматы, такие как GRAMS, JCAMP, etc.

Заседание 3

7У12

НОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПРОГНОЗ ПЕРСПЕКТИВ

Л.А. Грибов

Институт геохимии и аналитической химии, им. В.И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19, gribov@geokhi.ru.

В последнее десятилетие наблюдается рост интереса к использованию в аналитических целях новых идей и методов оптической спектроскопии. Обоснована возможность проведения количественных анализов по ИК и другим спектрам без применения образцов стандартного состава (эталонов). Резко расширена экспериментальная база для регистрации спектров люминесценции с временным разрешением вплоть до фемтосекундного диапазона и наблюдения квантовых биений.

Всё большую популярность приобретает спектроскопия в ближней ИК области (обертонная).

Целенаправленная работа в этих направлениях требует ясного понимания физики явлений и, на этой основе, выбора наиболее рациональных с точки зрения аналитических приложений подходов.

В докладе будут рассмотрены следующие из общей теории наиболее перспективные приложения новых возможностей спектроскопии для аналитических целей и обсуждены методы планирования экспериментов с помощью средств компьютерного моделирования.

7У13

СОВРЕМЕННЫЕ ПУТИ УЛУЧШЕНИЯ ОСНОВНЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА

И.Л. Гринштейн

Российский Научный Центр «Прикладная Химия», 197198, С-Петербург, пр. Добролюбова, 14, grin@IG5263.spb.edu

Наиболее существенными ограничениями современного электротермического атомно-абсорбционного анализа (ЭТААА) являются:

- относительно узкий круг определяемых элементов (всего около сорока);

- - недостаточная для решения практических задач чувствительность при определении ряда элементов;
- - серьезные проблемы, возникающие при прямом анализе твердых проб;
- - снижение надежности результатов при анализе жидких проб со сложным составом минеральной или органической основы.

Традиционные методы решения перечисленных проблем основаны на использовании предварительной пробоподготовки, матричной модификации и современных систем коррекции фона, однако часто недостаточно эффективны.

Предложены новые способы атомизации, позволяющие существенно расширить возможности ЭТААА. При реализации этих способов поглощающее облако атомного пара формируется в условиях полного или частичного пространственного и температурного разделения зон испарения и атомизации пробы [1]. Использование предложенных способов позволило:

- увеличить чувствительность определения легко-, средне-, и труднолетучих элементов;
- расширить перечень определяемых элементов за счет ртути, бора и фосфора, определение которых классическими ЭТААА методами затруднено или практически невозможно;
- повысить надежность получаемых результатов при анализе таких сложных объектов, как морская вода и биологические жидкости;
- разработать ряд методик прямого ЭТААА твердых проб различной природы.

[1] I. Grinshtein, Yu. Vilpan, A. Saraev, L. Vasilieva, Spectrochim. Acta B 56 (2001) 261-274

7У14

СОРБЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ/АТОМНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ С МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ТИГЕЛЬНЫМИ АТОМИЗАТОРАМИ ТВЕРДЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

В.Н. Орешкин*, Г.И. Цизин**

** Институт фундаментальных проблем биологии РАН, Пущино, Московской области;*

*** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет.*
tsisin@analyt.chem.msu.ru

Определение ультраследов элементов в природных водах (общее содержание, растворенные и взвешенные формы) важно для геолого-геохимических и экологических исследований.

Предложены сорбционно-атомно-абсорбционные (АА)/ атомно-флуоресцентные (АФ) методы определения общего содержания, растворенных и взвешенных форм Ag, Bi, Cd, In, Pb, Tl в природных водах, отличительная особенность которых - проведение стадий пробоподготовки и определения непосредственно в объеме электротермического атомизатора. Для реализации такого подхода разработаны многофункциональные графитовые тигельные атомизаторы твердых проб с несколькими независимо нагреваемыми зонами или ячейками. В этих атомизаторах в тигле осуществляется не только испарение-атомизация твердого концентрата, но динамическое концентрирование элементов на ДЭТАТА-сорбенте ($K_{конц.} \geq 1000$), а также отбор взвеси из нефильтрованных образцов. Традиционные стадии прямого электротермического АА, АФ анализа получаемого в атомизаторе твердого концентрата (термообработка, атомизация с испарением элементов в изотермическую аналитическую зону) дополнены одной или двумя последовательными стадиями фракционного испарения-конденсации паров элементов на холодной поверхности-приемнике зон конденсации (цилиндр, ячейка) с последующей атомизацией первичного или вторичного конденсата. Применение фракционного концентрирования элементов в атомизаторе снижает неселективные помехи и матричные эффекты в аналитической зоне; кроме того, возможно накопление конденсата из нескольких тиглей-микроколонок с концентратом. Для уменьше-

ния помех также использованы принципы диффузии-фильтрации паров элементов через графитовые фильтры между зонами атомизатора.

7У15

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В СТВОРКАХ ДИАТОМОВЫХ ВОДОРОСЛЕЙ

Г.В. Калмычков, С.С. Кострова, Е.В. Шабанова, И.Е. Васильева, В.Ф. Гелетий

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского 1а, shev@igc.irk.ru

Информация об элементном составе створок диатомовых водорослей чрезвычайно важна для решения ряда геохимических и биологических задач. Сложность анализа диатомей связана, прежде всего, с трудностью выделения их из осадка. Обычно, удается получить очень небольшие массы анализируемого вещества, что резко ограничивает выбор метода элементного анализа.

Для определения 25 микроэлементов в диатомеях использована атомно-эмиссионная спектрометрия с дугой постоянного тока, которая позволяет проводить анализ из навески 5-10 мг. Применение автоматической регистрации и компьютерной обработки спектров обеспечивает воспроизводимость 0,02-0,25 для широких диапазонов определяемых содержаний. Калибровка выполняется по стандартным образцам природного и обогащенного кварца. Правильность результатов подтверждена методом стандартных добавок и сравнением с результатами независимых аналитических методов.

Существующие способы выделения диатомей из осадка весьма трудоемки и не обеспечивают полного отделения терригенного материала. Поэтому мы предлагаем способ очистки диатомей, основанный на том, что при обработке поверхности створок кремнийорганическими соединениями, поверхность приобретает гидрофобные свойства, что позволяет в дальнейшем легко отделить их от других минеральных фаз.

Для гидрофобизации аморфного кремнезема использована очень эффективная и простая в реализации реакция силилирования гексаметилдисилазаном:

$$\equiv Si\text{-}OH + [Si(CH3)_3]_{2NH} \rightarrow \equiv Si\text{-}O\text{-}Si(CH3)_3 + NH3.$$

Атомно-эмиссионный анализ диатомей, выделенных из осадка различными методами, показал, что при использовании предложенной нами методики получаются наиболее чистые препараты. Высокая чистота образцов подтверждена также сканирующей электронной микроскопией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Проект № 02-05-64781

7У16

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДНК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ(III) В КАЧЕСТВЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ЗОНДОВ

Ю.В. Скрипинец*, А.В. Егорова**, И.В. Украинец**, В.П. Антонович**

** Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова.*

*** Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, 65080, г. Одесса Люстдорфская дорога, 86, antonovich@te.net.ua*

Лантаниды (Ln) и их комплексные соединения широко используются в качестве меток для прямого определения органических соединений, в том числе лекарственных препаратов, нуклеиновых кислот и в иммуноанализе. Общими требованиями к таким люминесцирующим комплексам лантанидов для их использования в качестве люминесцентных зондов в биоанализе являются: высокий квантовый выход люминесценции, высокая кинетическая стабильность комплексов и их растворимость в воде.

Изучено комплексообразование Tb(III) с рядом производных 2-оксо-4-гидроксихинолин-3-карбоновой кислоты (R), которые удовлетворяют вышеперечисленным условиям и не требуют добавления сенсибилизаторов люминесценции (донорно-активных лигандов, поверхностно-активных веществ). Установлены оптимальные концентрационные и кислотно-основные условия образования комплексов, определены их спектрально-люминесцентные характеристики (молярные коэффициенты поглощения, спектры возбуждения ($\lambda_{возб.}$=340 нм), квантовые выходы люминесценции). Выбраны реагенты с максимальной интенсивностью люминесценции

($I_{люм}$), которые являются наиболее предпочтительными в качестве люминесцентных зондов для определения ДНК. Обнаружено увеличение $I_{люм}$. этих комплексов при добавлении различных количеств ДНК тимуса теленка при соотношении Tb(III):R=1:1($C_{Tb^{3+}}=C_R=1\cdot10^{-6}$M), а также pH=7,5-9,0 (уротропиновый или Трис-буфер). Рассчитаны константы связывания (lgK_a=6,7-6,9). Высказано предположение о механизме связывания по типу интеркаляции и посредством взаимодействия боковых («линкерных») фрагментов лигандов с желобом ДНК. При оптимальных условиях интенсивность люминесценции пропорциональна концентрации ДНК в интервале 0,02-1,5мкг/мл (предел обнаружения 6 нг/мл). Чувствительность предлагаемого метода лучше, чем при распространенном детектировании ДНК с помощью этидия бромида.

7У17

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ С АЗОПРОИЗВОДНЫМИ ПИРОГАЛЛОЛА И ХРОМОТРОПОВОЙ КИСЛОТОЙ

Р.А. Алиева, Ф.Э. Гусейнов, Ф.М. Чырагов

Бакинский Государственный Университет, химический факультет, 370148 Баку, ул. З.Халилова, д. 23, fatali_h@mail.ru

Известно, что азопроизводные синтезированных на основе пирогаллола и хромотроповой кислотой широко используются в фотометрическом определении металлов.

Спектрофотометрическим методом исследованы комплексы лантана(III), европия(III), самария(III) с реактивами-2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-хлоразобензол (ТСХАБ), 1-фенил-2,3-диметилазопиразолон-5-азопирогаллол (ФДПАП), 2,2',3-тригидрокси-5,8-дисульфонафтилазобензол (ТДСНАБ) и 2,2',3-тригидрокси-3',5,8-трисульфо-5'-нитронафтилазобензол (ТТСНАБ) синтезированных на основе пирогаллола и хромотроповой кислоты. Изучено влияние pH на комплексообразование Вычислен молярный коэффициент поглощения при $\lambda_{опт}$. Установлены интервал подчинения закону Бера (табл.) и влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование

Таблица. Спектрофотометрические характеристики комплексов РЗЭ с азопроизводными пирогаллола и хромотроповой кислотой

Комплекс	pH	λ_{max}	$\Delta\lambda$	ε	Me :R	Подч. з. Бэра, мкг/мл
La-ТСХАБ	5	433	52	12500	1:1	0,56-5,60
Eu-ТСХАБ	6	426	48	12500	1:2	0,61-6,08
La-ФДПАП	6	452	73	10500	1:1	0,56-6,67
Sm-ФДПАП	6	421	42	8000	1:2	0,6-7,2
Sm-ТТСНАБ	6	555	208	4625	1:2	0,3-3,6
Sm-ТДСНАБ	11	541	194	12500	1:2	0,6-6,0

7У18

АДДУКТЫ ПОЛИАКРИЛАМИДА С ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИЗЕ

С.В. Заврина, И.В. Коробова, Ф.А. Чмиленко

Днепропетровский национальный университет,49050 г. Днепропетровск, ул. Научная, 13; analyt@ff.dsu.dp.ua

Широкое использование ПАА обусловило необходимость контроля его содержания в различных объектах. Известные методы определения ПАА являются трудоемкими или имеют невысокую точность. Целью настоящей работы было спектрофотометрическое исследование взаимодействия ПАА различных марок с органическими красителями и разработка методики его определения.

В работе использовали высокомолекулярный ПАА двух марок: ПАА-ГС (ТУ 95.1775-88) и Carbofloc 131A (США). Степень гидролиза исходных полимеров, определенная потенциометрическим методом, составила для ПАА-ГС 1-2%, а для полимера марки Carbofloc – 40-45%. Для повышения содержания реакционноспособных карбоксильных групп проведен щелочной гидролиз образцов. Методом спектрофотометрии изучали взаимодействие ПАА с катионными красителями: метиленовым синим (МС), толуидиновым голубым (ТГ), тионином, нейтральным красным, сафранином Т (СТ), родамином 6Ж (Р6Ж), бутилродамином, бриллиантовым крезоловым синим, акридиновым желтым и метиловым фиолетовым. Также изучено взаимодействие полиакриловой кислоты (ПАК) (как аналога ПАА со 100%-ной степенью гидролиза) с исследуемыми реагентами.

Установлено, что введение в растворы красителей полимера марки ПАА-ГС не изменяет спектральных характеристик реагентов. Полимер марки Carbofloc (ПААI), гидролизованный ПАА обеих марок (ПААII) и ПАК образуют аддукты с исследуемыми красителями. При этом в спектрах красителя наблюдали гипохромный и гибсохромный эффекты. Это указывает на возможность протекания двух процессов: депротонизации молекул реагента и их агрегации вследствие упорядоченного размещения на цепи полимера.

Установлены оптимальные условия взаимодействия и определено соотношение молекула красителя (R): мономерное звено полимера (мзПАА) (табл.)

Название красителя	$\lambda_{раб.}$,нм	R : ПААI	R : ПААII	R : ПАК
МС	660	1:3,0	1:1,5	1:1,3
ТГ	602	1:3,5	1:2,8	1:2,2
СТ	516	1:2,3	1:1,0	1:0,8
Р6Ж	476	1:2,4	1:1,4	

Предложены спектрофотометрические методики определения ПАА с использованием МС (s_r=0,06) и Р6Ж (s_r=0,08).

СТЕНДОВЫЕ СООБЩЕНИЯ

7С19

СОЗДАНИЕ СИСТЕМЫ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО УПРАВЛЕНИЯ ТАНДЕМНЫМ ЛАЗЕРНЫМ МАСС-РЕФЛЕКТРОНОМ

В.В. Безруков, М.А. Гурьянов, И.Д. Ковалев, Д.К. Овчинников.

ИХВВ РАН, 603950, Нижний Новгород, Тропинина 49, mike-alexeev@yandex.ru

Оригинальный способ определения газообразующих примесей (ГП) в высокочистых веществах [1] и реализованный на его основе тандемный лазерный масс-рефлектрон (ТЛМР) показали возможность высокочувствительного определения ГП. Развитие теоретической и практической составляющих способа потребовало проведение значительной модернизации прибора.

Целью работы было создание эффективной высокоскоростной и легко модернизируемой системы автоматизированного управления ТЛМР в режиме реального времени.

Система разработана на основе следующих принципов:

использование персонального компьютера в качестве центрального устройства управления; отказ от использования устройств в стандарте КАМАК; использование стандартных электронных компонентов; перераспределение функций с аппаратных устройств на программное обеспечение; использование платформы Windows /PC; разработка собственного программного обеспечения; использование объектно-ориентированного языка программирования общего назначения (Borland C++ Builder).

Внедрение системы позволило: увеличить на порядок, эффективность регистрации ионов примесей; повысить, до 5×10^{-2} % масс., на порядок верхнюю границу определяемых содержаний; регистрировать одно- и двухзарядные ионы основы; улучшить на порядок (с 0.7 до 0.08) воспроизводимость результатов измерений в области средних концентраций.

В результате получены пределы обнаружения для С и О в кремнии и халькогенидных стеклах на уровне 7×10^{-7} % масс. Относительная случайная погрешность измерений не превышала 0.23 во всем проградуированном интервале определяемых содержаний.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ 4.2 и РФФИ Грант 03-03-32947

И.Д. Ковалев, П.А. Шмонин. // Способ определения газообразующих примесей в высокочистых веществах. Патент РФ на изобретение № RU 2089884 C1 1997, 12 с.

7С20

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРИМЕСЕЙ В ВЫСОКОЧИСТЫХ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ НА ТАНДЕМНОМ ЛАЗЕРНОМ МАСС-РЕФЛЕКТРОНЕ

В.В. Безруков, М.А. Гурьянов, И.Д. Ковалев, Д.К. Овчинников.

ИХВВ РАН, 603950, Нижний Новгород, Тропинина 49, mike-alexeev@yandex.ru

Более подробно информация представлена в докладе 7У6 (*редакция сборника*).

7C21

МНОГОМЕРНЫЙ СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

Т.А. Крысанова, Д.Л. Котова, И.В. Аристов, Н.К. Бабенко

Воронежский государственный университет, 394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1. Кафедра аналитической химии. igor@chem.vsu.ru

Проведен многомерный статистический анализ хромато-масс-спектроскопических результатов количественного определения содержания органических веществ в пробах воды рек Пякупур, Айваседопур и Пур Пуровского района Ямало-Ненецкого автономного округа.

В ходе данного исследования поставлена следующая задача: “Разбить имеющуюся совокупность объектов (образцов речной воды) на отдельные группы - кластеры, таким образом, чтобы объекты входящие в один кластер имели сходство между собой больше, чем с объектами другого кластера”. При этом схожесть объектов должна наблюдаться по многим признакам одновременно. В качестве признаков используются количественные данные о содержании 43 органических соединений, полученные методом хромато-масс-спектроскопии.

Для решения такой задачи разработан алгоритм принятия решений по данным мониторинга химического состава речной воды, включающий набор статистических методов – дескриптивной статистики, корреляционного анализа, многомерного кластерного анализа (иерархического и К-средних), многомерного дисперсионного анализа. Этот алгоритм позволяет количественно охарактеризовать химический состав речной воды в виде многомерного вектора средних значений концентраций и отслеживать его изменение в географическом пространстве и во времени.

Определены фоновые концентрации органических веществ в реках Айваседопур, Пякупур и Пур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Администрации Пуровского района Ямало-Ненецкого автономного округа.

7C22

ИЗМЕРЕНИЯ СТЕПЕНИ ОБОГАЩЕНИЯ UF_6 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ TDLS

АИ. Надеждинский*, Я.Я. Понуровский*, Ю. Селиванов**, Г.Ю. Григорьев**, Ш.Ш. Набиев***, Г. Бослер****, К. Ольсен****, В. Рыжиков****

** Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38, Россия,* nad@nsc.gpi.ru

*** Физический институт им. П.Н. Лебедева, 119991 Москва, Ленинский просп., 53, Россия,* selivan@mail1.lebedev.ru,

**** Институт Молекулярной физики РНЦ "Курчатовский институт" 123182 Москва, пл. Курчатова 1, Россия,* nabiev@imp.kiae.ru

***** Международное агентство по атомной энергии А-1400 Вена, ул. Ваграмер 5, п/я 100, Австрия,* G.Bosler@iaea.org

Методы спектроскопии с применением перестраиваемых диодных лазеров (TDLS) впервые использованы в ряде стран в исследованиях молекулы UF_6 в ходе экспериментов по лазерному обогащению изотопов урана. Радикальное совершенствование методов TDLS в последние десятилетия и успехи в обнаружении следов молекул с неразрешенными спектрами привлекло внимание ученых к исследованию UF_6 в плане требований МАГАТЭ по безопасности.

Целью работы была разработка прототипа прибора на основе диодного лазера (ДЛ) и необходимых алгоритмов для проведения оперативных измерений изотопного обогащения UF_6 с высокой точностью (лучше 0.6 %).

С помощью Фурье-спектрометров Vector-22 и Bruker-66v исследованы спектры газовых смесей $^{238}UF_6$-$^{235}UF_6$. Определены спектральные особенности и разработаны модельные спектры газовых смесей различного состава. Установлено, что оптимальный спектральный диапазон для измерений находится вблизи максимума составной полосы $\nu_1+\nu_3$ UF_6. Создан лабораторный образец многоканального прибора на основе перестраиваемого ДЛ и разработаны алгоритмы его действия. Прототип прибора на основе охлаждаемого жидким азотом диодного лазера и работающего на длине волны λ=7,68 мкм обеспечивает корректное проведение измерений изотопных отношений UF_6 при 293 К. Проведен анализ достигнутой точности и выявлены источники погрешности. Случайная по-

грешность измерения наличия в газовой смеси изотопа ^{235}U описывается среднеквадратичным разбросом, равным ≈0,27% для кратковременных измерений и 1% для долгосрочных измерений свыше 1 часа. Решение имеющихся в настоящее время известных экспериментальных проблем позволит улучшить погрешность по крайней мере на порядок величины. Прототип прибора проверен в опытном контуре UF_6 в МАГАТЭ (Сейберсдорф, Австрия).

7C23

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ВОДЫ В АММИАКЕ МЕТОДОМ ДИОДНОЙ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А.Г. Березин, Т.Ю. Москалев, Д.Ю. Наместников, А.И. Надеждинский, Я.Я. Понуровский, Д.Б. Ставровский

Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва 119991, ул. Вавилова 38, кор. Л2
anber@nsc.gpi.ru

Определение следовых количеств воды в высокочистых газообразных прекурсорах имеет большое значение для производства качественных полупроводниковых структур. Особое значение эта проблема имеет место в случае аммиака, так как традиционные средства измерения концентрации воды по определению точки росы не применимы для малых концентраций воды вследствие относительно высокой точки кипения аммиака (-33° С).

Разработана малогабаритная система для оперативного детектирования малых количеств воды (0.1 – 0.001 %) в аммиаке. Для измерений использовался диодный лазер на длину волны 1.392 мкм, регистрирование линии поглощения осуществлялось за счет сканирования частоты лазера импульсами тока длительностью 1 мс. Объем для измерений представлял собой трубку из электрополированной нержавеющей стали длиной 100 мм. Исключить влияние атмосферной воды удалось за счет понижения давление в измеряемом объеме до величины 5 мТорр. При этом давлении уширение линии воды имеет гауссову форму даже в среде аммиака, в отличие от лоренцевской формы атмосферно уширенной воды. Отличие в форме линий поглощения позволило применить процедуру подгонки, раздельно определяющую концентрацию воды в трубке и вне ее. Полученный предел обнаружения составил 5 ppm за время регистрации 0.3 с, наименьшая измеренная концентрация составляла 145 ppm.

7C24

ЭКСПРЕСС-ИЗМЕРЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИОДНЫХ ЛАЗЕРОВ БЛИЖНЕГО ИК-ДИАПАЗОНА

А.И. Надеждинский*, Я.Я. Понуровский*, Д.Б. Ставровский*, Г.Ю. Григорьев**, Ш.Ш. Набиев**

** Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 117942, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, д. 38,* stavr@nsc.gpi.ru
*** Институт Молекулярной физики РНЦ "Курчатовский институт", 123182, Москва, пл. Курчатова, д.1,* nabiev@imp.kiae.ru

Впервые предложен прототип прибора для экспресс-измерения изотопного состава воды ($H_2{}^{16}O$, $H_2{}^{17}O$, $H_2{}^{18}O$, $HD^{16}O$, $HD^{18}O$, $D_2{}^{16}O$, $D_2{}^{18}O$) с использованием диодных лазеров (ДЛ) ближнего ИК-диапазона.

Принцип работы прототипа прибора на основе ДЛ следующий. Генерация ДЛ с распределенной обратной связью в области 1.39 мкм осуществляется импульсами трапециевидной формы длительностью 0,5-2 мс с частотой повторения 10-30 кГц. Перестройка частоты в моде излучения ДЛ (~1.5 $см^{-1}$) производится за счет разогрева активной области кристалла во время прохождения импульса тока накачки. Частотная область генерации выбрана таким образом, чтобы была возможность регистрации 5 изотопов воды одновременно и составляет 7183.2-7185.0 $см^{-1}$.

Пары проб воды с различным изотопическим содержанием при давлении от 3 до 10 Торр запускаются параллельно в две кюветы с длинами оптического пути 100 и 10 см, соответственно. Кювета с длиной 100 см предназначается для измерения изотопического состава воды при низком содержании изотопов (от 0.037-0,5 %). Другая кювета используется для измерения изотопного состава более высокого содержания (0,5-99.9 %). Регистрация спектров поглощения изотопов воды и их последующая обработка производится с использованием ЦАП/АЦП платы с использованием драйверов графического пакета Lab-

VIEW. Время единичного интервала измерения коэффициентов изотопического отношения равно 0,5 сек. При 100-кратном накоплении и усреднении этих величин окончательная погрешность при определении коэффициентов изотопического состава воды составляет 0.1% от измеряемого параметра.

7C25

ИЗМЕРЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА CO_2 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИОДНЫХ ЛАЗЕРОВ БЛИЖНЕГО ИК ДИАПАЗОНА

А.Г. Березин*, И.Е. Вязов*, Т.Ю. Москалев*, С.Л. Малюгин*, А.И. Надеждинский*, Я.Я. Понуровский*, Д.Б. Ставровский*, Ю.П. Шаповалов*, С.М. Чернин*, Ш.Ш. Набиев**

** Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 117942, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, д. 38,* jakov@nsc.gpi.ru

*** Российский научный центр "Курчатовский институт", 123182, Москва, пл. Курчатова, д.1, :* nabiev@imp.kiae.ru

В настоящее время все большее внимание уделяется разработке и внедрению в клиническую практику неинвазивных методов диагностики заболеваний. К таким методам, в частности, относится так называемый «дыхательный тест» - эффективный метод диагностики болезней желудочно-кишечного тракта. Он основан на измерении изотопного состава CO_2 в выдыхаемом пациентом воздухе после приема им мочевины, меченной стабильным изотопом углерода ^{13}C. В данной работе впервые разработаны аппаратные и программные средства для экспресс-измерения концентрации $^{13}CO_2$ по спектру поглощения CO_2 в ближнем ИК диапазоне. Работа прототипа прибора основана на принципах диодной лазерной спектроскопии поглощения. Использовался перестраиваемый диодный лазер (ДЛ) с распределенной обратной связью и волоконным выводом излучения, который излучал в окрестности длин волн 1,6 мкм. Одновременно регистрировались линии поглощения R4 $^{12}CO_2$ и P12 $^{13}CO_2$, расположенные в частотном интервале 6232,7-6232,5 $см^{-1}$

Пробы выдыхаемого пациентом воздуха, взятые до и через 30 мин после принятия мочевины, меченной изотопом ^{13}C, поочередно помещались в многоходовую зеркальную кювету (схема Чернина) с общей длиной оптической пути 39 м. Измерялось отношение коэффициентов поглощения линий R4 $^{12}CO_2$ и P12 $^{13}CO_2$, которое пропорционально величине *d*, определяющей изменение изотопического отношения $^{13}CO_2/^{12}CO_2$. Время единичного измерения коэффициентов изотопического отношения ~0,4 с. При 100 кратном накоплении и усреднении результатов единичных измерений относительная погрешность *d* не превышала 0,7 промилле ($^0/_{00}$), что является приемлемым для клинической практики.

7C26

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА МИКРОВКЛЮЧЕНИЙ МЕТОДОМ ЛА-ИСП-МС

А.М. Кучкин, С.В. Палесский, С.Э. Пащенко, А.И. Сапрыкин

Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН, Новосибирск, пр.Коптюга, 3, saprykin@che.nsk.su

С появлением приставки для лазерной абляции (ЛА) твердой пробы и введения ее аэрозоли в индуктивно-связанную плазму (ИСП) существенно расширились рамки применения метода масс-спектрометрии (МС) с ИСП для решения различных задач аналитической геохимии. Определение химического состава микровключений представляет собой весьма актуальную геохимическую задачу, поскольку состав газово-жидких включений дает информацию о генезисе геологического образца. Решение этой аналитической задачи традиционными методами практически невозможно из-за малого размера (порядка пиколитров) и низкой распространенности включений. Метод ЛА-ИСП-МС дает возможность решения этой аналитической задачи за счет прямого перевода вещества включения в аэрозоль и его элементного и изотопного анализа. Для наиболее полной реализации возможностей метода процессы лазерной абляции и транспортировки аэрозоли в плазму должны быть в достаточной мере поняты и изучены.

В работе исследовались зависимость размера частиц аэрозоли и интенсивность аналитических сигналов определяемых элементов от плотности энергии лазерного излучения и длины шланга, по которому аэрозоль транспортируется в ИСП. Эксперимент проводили на ИСП-МС «ELEMENT» фирмы Finnigan

MAT (Германия) с приставкой для лазерной абляции Finnigan UVLaserProbe с YAG-Nd лазером (длина волны 266 нм). Пробы представляли собой тонкие ~ 0,5мм пластины природного кварца, содержащие газово-жидкие включения размером от 20 до 100 мкм, расположенные на глубине до 200 микрон. В процессе лазерной абляции проводилось вскрытие микровключений и измерение интенсивностей пиков изотопов определяемых элементов в зависимости от времени.

В результате выявлены несколько типов газово-жидких включений в кварце, которые имеют близкие отношения концентраций элементов-примесей к основным компонентам.

7C27

ТЕРМООПТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКРАШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА

М.С. Исаков, Д.А. Недосекин, М.Ю. Кононец, М.А. Проскурнин

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119992 ГСП-2, Ленинские Горы, дом 1, строение 3, tanarek@mail.ru

Применение термолинзовой спектрометрии, одного из самых чувствительных методов недеструктивной молекулярной спектрометрии, до последнего времени ограничивалось исследованием растворов или объемно-поглощающих окрашенных твердых тел с равномерным распределением красителя.

Разработана теоретическая модель распространения тепловой волны при поглощении лазерного излучения в твердом теле, которая позволила описать термолинзовый эксперимент в образце с неоднородным распределением поглощающего соединения вдоль направления распространения лазерного излучения, в том числе и анализ поверхностных слоев красителя.

При помощи термолинзовой спектрометрии проведено исследование поверхностных слоев различной природы: ковалентно связанные с поверхностью стекла слои краски, адсорбированные на поверхности кварца слои 2,10-ионена, содержащие окрашенные хромат ионы, а также показана возможность изучения реакций комплексообразования с участием привитых соединений металлов на поверхности на примере оксохлорида ванадия(V) с ПАР. Использование разработанной модели позволило интерпретировать экспериментальные результаты, а также оценить поверхностную концентрацию изучаемых веществ.

Показана возможность определения долей монослоя окрашенных соединений с поверхностной концентрацией порядка $n\times10^{-13}$ моль/см^2 (комплекс ванадия(V) с ПАР). Абсолютное количество вещества, участвующее в образовании аналитического сигнала, составляет величину порядка $n\times10^{-18}$ моль красителя.

7C28

ЗАВИСИМОСТЬ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ ОТ ФИЗИЧЕСКИХ И ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ В ААС С ИСТОЧНИКОМ СПЛОШНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А.Р. Сомов, А.Х. Гильмутдинов, Л.А. Гришин

420008, Казань, Кремлевская 18, Казанский государственный университет, физический факультет, Albert.Gilmutdinov@ksu.ru, Alexei.Somov@ksu.ru

Представлен детальный анализ зависимостей контуров поглощения и концентрационных кривых в атомно-абсорбционной спектрометрии с источником сплошного излучения от различных параметров. Разработан многофункциональный пакет прикладных программ, позволяющих вычислять профили линий испускания и поглощения для различных элементов в различных физических условиях. Учитываются доплеровское и ударное уширение линий поглощения имеющих сложную структуру за счет изотопического сдвига, а также за счет сверхтонкого расщепления компонент, а также инструментальное искажение этих линий.

Рассмотрены две различные методики вычисления абсорбционности, и дается их сравнительный анализ. Для всех перечисленных случаев возможно построение концентрационных кривых, и нахождение абсорбционности в классическом определении, построение концентрационной кривой с использованием не всей спектральной ширины профиля, а любой его части, что моделирует более высокое спектральное разрешение. Кроме того, вычисляется сравнительное значение Ar, соответствующее числу интерва-

лов разбиения, задаваемому пользователем. Таким образом, обеспечивается большая вариативность моделируемых задач. Кроме того, программа может использоваться для быстрого расчета и удобной визуализации спектральных профилей сложных линий.

Проведено моделирование аппаратных искажений, соответствующих различным типам современных спектральных приборов и проанализировано их влияние на вид контура поглощения. Проанализированы достоинства и недостатки использования методик вычисления Resolved and Integrated absorbance.

7C29

ОСЦИЛЛЯЦИИ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА В ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ ААС С ЗЕЕМАНОВСКОЙ КОРРЕКЦИЕЙ НЕСЕЛЕКТИВНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

А.В. Волошин, А.Х. Гильмутдинов, Ю.А. Захаров, А.Е. Староверов

Казанский государственный университет, физический факультет, ул. Кремлевская, 18, 420 008, г. Казань, Albert.Gilmutdinov@ksu.ru

Представлены результаты исследований низкочастотных осцилляций аналитических сигналов, появляющиеся при использовании поперечно нагреваемых атомизаторов и корректора фона на основе продольного эффекта Зеемана. Частотный спектр осцилляций включает два значения: осцилляции с частотой около 8 Гц возникают из-за разности частоты тока, нагревающего атомизатор и частоты регистрации сигналов спектрометром. Более сложной оказалась природа осцилляций с частотой около 4 Гц. Методом теневой спектральной визуализации исследована пространственно-временная динамика поглощающих слоев широкого круга элементов и матриц (нитраты кальция, индия, магния, марганца, сульфат калия и хлорид натрия) в электротермическом атомизаторе с поперечным нагревом. Во всех случаях поглощающий слой атомов, молекул и конденсированных частиц характеризуется крайней пространственной неоднородностью и неустойчивостью. Установлено, что низкочастотная осцилляция, вызвана периодическим перемещением облака паров и конденсированных частиц поперек пучка излучения, просвечивающего атомизатор. Вероятнее всего макроскопическое движение этих структур обусловлено пространственным перемещением индукции результирующего магнитного поля внутри атомизатора. Магнитное поле является результатом суперпозиции полей корректора фона, меняющегося с частотой 54 Гц и собственного магнитного поля, обусловленного электрическими токами, нагревающими атомизатор с частотой 50 Гц. Расчеты показывают, что последние по величине сопоставимы с внешними полями Зеемановского корректора. Предполагается, что воздействие осциллирующего магнитного поля обусловлено образованием в поглощающем слое кластеров с не скомпенсированным магнитным моментом [1].

[1] A.J. Cox, J.G. Louderback, S.E. Apsel, L.A. Bloomfield Magnetism in 4d-transition metal clusters, Phys. Rev., 1994 г., т. 49B, с.12295-12298.

7C30

ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДВУХСТАДИЙНЫХ АТОМИЗАТОРОВ С ПОПЕРЕЧНЫМ И ПРОДОЛЬНЫМ НАГРЕВОМ

К.Ю. Нагулин, А.Х. Гильмутдинов, А.Г. Шмелев, Л.В. Макаров, С.Д. Хасьминская

Казанский государственный университет, 420008, Казань, Кремлевская 18, Konstantin.nagulin@ksu.ru

Аналитическая атомная спектроскопия, а также масс-спектрометрия основаны на переводе исследуемого вещества из конденсированного состояния в газовую фазу, т.е. включают в себя стадию испарения/атомизации. Основным недостатком традиционной одностадийной схемы атомизации являются сильные матричные помехи, т.е. зависимость аналитического сигнала от химического состава матрицы пробы. Обычно способы решения этой задачи сводятся к применению химического модифицирования пробы и дополнительной ее термической подготовки. Несмотря на достаточную эффективность, эти методы имеют свои ограничения, поскольку для каждого модификатора существует предел качественного и количественного состава матрицы. Предложено ввести в последовательность *испарение* $\rightarrow$ *атомизация* дополнительную стадию фракционной конденсации паров пробы на дополнительной поверхности, роль которой выполняет противоположная холодная стенка атомизатора. При дальнейшем нагреве этой поверхности процесс переиспарения и атомизации

атомов определяемого элемента уже не зависит от первоначального состава пробы. В этом случае процесс атомизации проводится по двухстадийной схеме *испарение → конденсация → атомизация.*

Представлена реализация этой концепции в новых графитовых двухстадийных атомизаторах (ДСА) с продольным и поперечным нагревом на базе коммерческих атомизаторов типа HGA и THGA.

На примере атомизации реальных объектов анализа (стандартные образцы пищевых продуктов и биоэкологических объектов) проведено сравнение аналитических характеристик двухстадийных атомизаторов с продольным и поперечным нагревом с традиционными одностадийными атомизаторами типа HGA и THGA.

Полученные результаты показывают, что ДСА, сохраняя основные достоинства одностадийных систем, обеспечивает существенное снижение матричных помех и повышение правильности анализа.

Работа поддержана грантом РФФИ №03-03-32999

7C31

ПОРТАТИВНЫЙ МНОГОКАНАЛЬНЫЙ СПЕКТРОФОТОМЕТР ДЛЯ АНАЛИЗА ЖИДКОСТИ В ПОТОКЕ И В СТАЦИОНАРНОМ СОСТОЯНИИ

К.Ю. Нагулин*, Ю.С. Нагулин**, А.А. Сунцов***

** Казанский государственный университет, 420008, Казань, Кремлевская 18, Konstantin.nagulin@ksu.ru*
*** Центральное конструкторское бюро «ФОТОН», *** ООО «ЦЕРЕРА»*

Представлен портативный многоканальный погружной спектрофотометр, предназначенный для оперативного измерения спектрального пропускания жидкостей и определения их химического состава. Прибор может использоваться в лабораторном и проточном режимах.

Спектрофотометр снабжен выносным датчиком – кюветой «карандашного» типа, погружаемой в сосуд с исследуемой жидкостью или в поток контролируемой жидкости. Датчик соединён с прибором гибким световолоконным кабелем.

Результаты измерений выводятся на дисплей и накапливаются в памяти микропроцессора или персонального компьютера.

Технические характеристики:

Рабочий спектральный диапазон, нм	400-1000
Дискретность измерения, нм	0.5
Время измерения не более, с	30
Длина световол. кабеля не менее, м	3
Питание автономное	5 В
сеть	220 В
Габаритные размеры, мм	120x150x100

Приведены примеры применения спектрофотометра для определения октанового числа бензинов с погрешностью не более 0.5 единиц и процентного содержания спирта в прозрачной и темной алкогольной продукции с погрешностью не более 1%.

7C32

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ УЧЕБНО-НАУЧНЫХ ЦЕЛЕЙ

А.Х. Гильмутдинов, К.Ю. Нагулин, Ю.А. Захаров

Казанский государственный университет, 420008, Казань, Кремлевская 18, Konstantin.nagulin@ksu.ru

Спектрохимический и поляриметрический анализ веществ и материалов широко применяется практически во всех областях деятельности человека. Подготовкой специалистов в этой области заняты все естественно - научные и инженерные факультеты ВУЗов. Однако приборная база изучения этих методов в большинстве ВУЗов отсутствует – учебные лаборатории либо не имеют этих приборов вовсе, либо они морально и физически устарели. Современные специализированные спектрометры для проведения атомно-абсорбционного, атомно-эмиссионного, спектрофотометрического и поляриметрического анализов ориентированны на рекордно низкие пределы обнаружения и максимально широкий перечень определяемых элементов и соединений. Поэтому они представляют собой сложные и дорогие приборы, часто недоступные для учебных лабораторий ВУЗов, а также тысяч малобюджетных лабораторий

Представлен недорогой, малогабаритный, автоматизированный, модульный спектрофотополяриметрический комплекс широкого применения с открытой конфигурацией. Путем простейшей замены съемных модулей, спектрофотометр может работать как атомно-абсорбционный спектрофотометр, эмиссионный фотометр, фотоколориметр, сканирующий спектрофотометр ультрафиолетового,

видимого и ближнего инфракрасного диапазонов и спектрополяриметр.

В комплекте с прибором поставляются методические разработки по курсу лабораторных работ для студентов ВУЗов, выполняемых на этом комплексе.

Основные характеристики:

Спектральный диапазон работы фотометра 190-1000 нм.

Минимально выделяемый спектральный интервал 0,5 нм.

Шаг установки длины волны 0,5 нм.

Точность установки длины волны ±0,5 нм.

Поляризующая способность 10^{-4},

точность измерения угла 10^{-2} град.

Пределы измерения:

коэффициента пропускания 0,1-100%,

По оптической плотности 0-2 .

Работа выполнена в рамках государственного контракта с Министерством промышленности, науки и технологии №40.032.11.51.

7C33

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ МЕТОДОМ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ

Б.Р. Григорьян*, К.Ю. Нагулин**, В.Р. Бадрутдинов*, И.Е. Зорина*

** Госалкогольинспекция Республики Татарстан, 420107, Казань, ул. Х. Такташ, 94, а/я 44*

*** Казанский государственный университет, 420008, Казань, Кремлевская 18, Konstantin.nagulin@ksu.ru*

Анализ на содержание тяжелых металлов является одной из значительных и трудоемких процедур при контроле качества этилового спирта и алкогольной продукции. ГОСТом предусмотрен контроль содержания в алкогольной продукции железа, меди, свинца, кадмия, мышьяка и ртути методом атомной абсорбции. Традиционно при анализе вин, коньяков и настоек используют длительную и трудоемкую пробоподготовку, включающую стадии выпаривания, озоления и растворения сухого остатка в азотной кислоте. При такой методике практически невозможен потоковый контроль продукции, когда необходимо проводить до 300 элементо-определений за смену. Нами отработана методика, позволяющая исключить предварительную подготовку пробы при определении содержания тяжелых металлов в алкогольной продукции методом атомной абсорбции с использованием пламенного и электротермического атомизатора, а также ртуть-гидридной системы. Анализ проводился на атомно-абсорбционном спектрофотометре Analyst-800 (ПеркинЭлмер, США) со сменными атомизаторами: печь (THGA), пламя (ацетилен-воздух) и ртуть-гидридная система MHS-15.

В работе представлены результаты сравнительных анализов алкогольной продукции различной степени крепости по традиционной и по предложенной методике. Показано, что прямое определение Pb, Cd, Cu, Fe и As по методу калибровочного графика возможно при условии соответствия процентного содержания спирта в анализируемой пробе и в стандартных растворах. При определении содержания ртути в алкогольной продукции методом холодного пара наблюдается значительное влияние матрицы пробы на величину и форму сигнала атомной абсорбции, поэтому корректные результаты при прямом анализе получаются при использовании метода добавок.

7C34

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕРЫ В ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ

А.А. Пупышев, С.А. Обогрелова

Уральский государственный технический университет, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, pupyshev@dpt.ustu.ru

Предложен механизм действия химических модификаторов в графитовой печи при электротермической атомизации или испарении проб в методах атомной абсорбции, атомной эмиссии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Теория опирается на большой экспериментальный материал, двухзонное нахождение пробы на поверхности печи (в контакте и без контакта с материалом атомизатора), возможность образования на всех стадиях нагрева индивидуальных соединений и разбавленных конденсированных растворов между компонентами пробы и химическим модификатором. С использованием метода термодинамического моделирования теория позволяет изучать термохимические процессы, происходящие с аналитом, сопутствующими элементами и матрицей пробы в присутствии химических модификаторов, количественно оценивать действие модификаторов (изменение температур стадий пиролиза и атомизации аналита, скорости его поступления в газовую фазу, сравнение эффективности действия модификаторов и др.).

Для проверки применимости теории выполнены расчеты по изучению термохимического поведения в графитовой печи серы, вводимой в виде различных соединений (серная кислота, сульфаты аммония, натрия, магния, алюминия и цинка). Для серы, в отличие от других легколетучих аналитов, имеются надежные термодинамические данные различных конденсированных и газообразных соединений, которые могут образовываться в графитовой печи, в том числе и с наиболее экспериментально применимыми для этого элемента химическими модификаторами (соединения Pd и Ge). Результаты расчетов количественно подтверждают температурные зависимости разложения разных конденсированных соединений серы в графитовой печи, возможность задержки некоторой части серы в слоях углерода до высоких температур атомизации, термостабилизацию серы на стадии пиролиза преимущественно за счет образования конденсированных соединений Pd_4S, PdS, GeS и GeS_2, вид и степень газообразных потерь серы из различных зон пробы и др.

7C35

МОДИФИЦИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ

А.А. Внукова, М.Ю. Бурылин, З.А. Темердашев

Кубанский государственный университет, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, analyt@chem.kubsu.ru

Атомно-абсорбционное определение токсичных элементов, таких как мышьяк и кадмий осложнено их высокой летучестью. Для стабилизации этих элементов в графитовой печи и снижения влияния матрицы проб применяют модифицирующие добавки, такие как металлы платиновой группы; палладий, никель; нитраты никеля, магния, палладия и их смеси; дигидрофосфат аммония, органические соединения (аскорбиновая, щавелевая кислоты, гексан) и другие.

Целью работы было совместить модифицирующие свойства активного углерода и наиболее часто применяемых металлов – Pd и Ni. Композицию на основе нитрата никеля и активированного угля предложено использовать в качестве матричного модификатора для определения мышьяка. Исследование термостабилизирующих свойств данного модификатора, внесенного в атомизатор по технике “slurry-sampling”, позволяет повысить температуру термической обработки до 1300ºС при температуре атомизации 2500ºС. Для определения кадмия использовали палладийсодержащий активированный уголь, применение которого делает возможным проведение термической обработки при 600ºС (температура атомизации 1800ºС).

Более того, трехкратное дозирование водной суспензии модификатора в атомизатор позволяет измерять аналитический сигнал элемента без изменений его величины 15–20 раз, что свидетельствует о том, что металлсодержащий (Pd или Ni) активированный уголь обладает неплохими перманентными свойствами. Это, по-видимому, связано с образованием термически стабильных структур определяемого элемента и пиролитического покрытия графитовой печи, углерода карбонизованной составляющей, модифицирующего металла.

7C36

ОЦЕНКА КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ АТОМИЗАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ В ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЙ-СОДЕРЖАЩЕГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

А.С. Дорий, И.С. Чапак, М.Ю. Бурылин, З.А. Темердашев

Кубанский государственный университет, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149, analyt@chem.kubsu.ru

Палладий-содержащие карбонизованные материалы зарекомендовали себя как высокоэффективные модификаторы при ЭТААС определении легколетучих элементов (мышьяка, сурьмы и др.). Установлено их положительное действие для термостабилизации и предотвращения потерь на стадии предварительной термической обработки и снижения влияния матрицы. В присутствии этих модификаторов устраняется мешающее влияние анионного состава матрицы (Cl^-, $SO4^{2-}$, $NO3^-$ и $CO3^{2-}$) и повышается температура стадии термической обработки до 1200°С и 1600°С для сурьмы и селена соответственно. Анализ литературных и наших экспериментальных данных позволяет утверждать, что из-за сложности системы “Pd-активированный

уголь" (углерод и палладий находятся во взаимодействии между собой) происходит изменение протекающих термохимических процессов на стадии атомизации в графитовой печи.

Цель настоящей работы – оценка кинетических параметров атомизации сурьмы и селена без модификатора, в присутствии Pd-содержащего активированного угля и широко используемого для этих целей нитрата палладия.

Предложена упрощенная экспериментальная схема определения параметров уравнения Аррениуса, основанная на оценке скорости реакции на начальном этапе выхода пика абсорбционности. Правильность данной схемы апробирована при экспериментальных измерениях энергий активации процесса атомизации Ag, Cd и Pb, что позволило применить предложенный подход к изучению атомизации сурьмы и селена.

Полученные результаты свидетельствуют о существенной разнице величин кинетических параметров: энергии активации, частотного фактора, порядка реакции для вышеуказанных условий атомизации элементов. На основании полученных данных можно утверждать, что повышение термической стабильности определяемых элементов и изменение кинетических параметров процесса атомизации достигаются за счет физико-химических процессов взаимодействия сурьмы и селена с активными центрами, образованными в местах взаимодействия палладия и углерода.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 03-03-96529.

7C37

ЭТААС ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ ПО ТЕХНИКЕ "SLURRY-SAMPLING" С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Pd-СОДЕРЖАЩЕГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

З.А. Темердашев, М.Ю. Бурылин, М.С. Дорий

Кубанский государственный университет, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149,
analyt@chem.kubsu.ru

Определение сурьмы в объектах окружающей среды сопряжено с необходимостью решения проблем отбора, консервирования проб и достижения полноты ее извлечения из аналита в процессе проведения самого анализа. Как правило, определение этого элемента требует предварительного концентрирования с использованием генерации-отгонки гидрида его гидрида. Для повышения точностных характеристик при ЭТААС определении сурьмы графитовая печь при этом модифицируется специальным покрытием (например, солями благородных металлов), однако такая техника не до конца решает проблему полноты извлечения и концентрирования элемента. Нами изучена возможность применения разработанного ранее Pd-содержащего активированного угля для целей концентрирования и определения сурьмы методом ЭТААС с использованием техники "slurry-sampling".

Изучена сорбционная емкость Pd-содержащего активированного угля по отношению к гидриду сурьмы при различных содержаниях палладия (от 0,92 до 3,31%), для чего создана экспериментальная установка, обеспечивающая контроль скорости подачи гидрида в колонку с модификатором, температуры гидрирования.

Получены следующие данные:

Содержание Pd, %	0	0,92	1,93	2,69	3,31
Емкость Е, мг/г	0,5	21,06	50,12	64,16	69,18
Эффективность M(Sb)/M(Pd)	–	2,28	2,60	2,39	2,09

Полученные результаты свидетельствуют об эффективных сорбционных свойствах палладийсодержащего активированного угля, что позволяет предположить возможность применения данной системы для концентрирования с последующим ЭТААС определением сурьмы.

Эффективность действия суспензии Pd-содержащего активированного угля, как химического модификатора, оценивали при определении сурьмы после стадии концентрирования и при определении элемента в растворе. Характеристическая масса составляет 150 и 189 пг соответственно, а предел обнаружения – 18 нг/л (9 пг инструментальный) и 4,2 нг/л.

Предложенная схема концентрирования сурьмы пригодна также при отборе проб, что позволяет исключить стадию консервации и хранения ее в специальных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 03-03-96529.

7С38

СОРБЦИОННО–АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДИЯ И ИРИДИЯ ВО ВТОРИЧНОМ СЫРЬЕ

К.В. Актуганова*, Ю.А. Карпов**, О.А. Ширяева**, Ю.С. Дальнова***

** Московский государственный институт стали и сплавов (Технологический университет), aktuganova_k@mail.ru*

*** Государственный научно-исследовательский и проектный институт радиометаллической промышленности "Гиредмет", 109017, Москва, Б. Толмачевский пер., 5, karpov@girmet.ru*

**** ООО НПФ "Паллада", г. Уфа*

Исследовали особенности атомно-абсорбционного определения родия и иридия во вторичном сырье. Анализ проводили непосредственно из кислых растворов проб и после сорбционного концентрирования на серу- и азотсодержащих сорбентах поликонденсационного типа.

Изучены абсорбционные спектры родия и иридия (0,1-2,0 мкг/мл) в диапазоне 220-350 нм (непламенной спектрофотометр Zeeman/3030). В присутствии макрокомпонентов Cu, Fe, Ni, Cd, Al, Cr, Pb и т. п. оценены способы уменьшения матричных влияний при различных приемах химической пробоподготовки.

В качестве сорбентов опробованы промышленно выпускаемые сорбенты: комплексообразователь для извлечения платиновых металлов модифицированный "КДМ-2", комплексообразователь полиметаллический универсальный "КПУ-2" и опытные образцы, содержащие моно-, ди и триметиленсульфидные группы и третичный азот, связанный с одним или двумя заместителями. Для извлечения родия и иридия сорбент помещали в раствор пробы и проводили сорбцию в статическом режиме во времени при (без) перемешивании(я), нагревании(я) и добавлении(я) лабилизаторов.

Определены кинетические параметры сорбции родия и иридия и оптимизированы условия их извлечения из растворов сложного состава.

Разработаны методики сорбционно – атомно-абсорбционного определения родия и иридия в диапазоне концентраций $10^{-4} - 10^{-2}$ масс. доли %.

7С39

БЕЗЭТАЛОННЫЙ ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ БЕНЗОЛА И ИЗООКТАНА И ИХ СМЕСЕЙ

Д.А. Татко*, С.П. Муштакова*, Л.А. Грибов**

** Саратовский государственный университет, 410012, Саратов, Астраханская, 83. MushtakovaSP@info.sgu.ru*

*** ГЕОХИ РАН, 117975 Москва В-334 ул. Косыгина д. 19*

Проведён «безэталонный» количественный анализ растворов бензола, изооктана и их смесей различных концентраций в четырёххлористом углероде. В качестве «эталона» использовали абсолютные интенсивности, рассчитанные квантово-химическими методами для молекул индивидуальных веществ (газовая фаза). На примере бензола по программе GAMESS произведён усложнённый расчёт абсолютных интенсивностей(бензол в окружении шестнадцати молекул растворителя). Интегральные интенсивности определяли из экспериментальных ИК-спектров методом приближенного интегрирования Симпсона. Концентрации растворов рассчитывали по формуле, приведенной в [1].

С использованием абсолютных интенсивностей, рассчитанных для молекулы индивидуального бензола в интервале концентраций от 10^{-1} до 5×10^{-3} моль/л, в котором выполняется закон Бера, погрешность определений составляет в среднем 5% отн. Использование абсолютных интенсивностей, полученных с учетом растворителя, к улучшению результатов не привело. Погрешность измерения существенно возрастает.

Получены удовлетворительные результаты определения изооктана в интервале концентраций от 10^{-3} до 10^{-4} моль/л (погрешность в среднем составила 15% отн.).

Для смесей бензол:изооктан (соотношения от 1:1 до 10:1) в интервале концентраций бензола от 10^{-1} до 10^{-2} моль/л получены результаты со средней погрешностью измерений - 8 % отн.

Результаты использования поправочного коэффициента, учитывающего влияние растворителя показаны на примере бензола. Погрешность в среднем составила 25% отн.

1. Грибов Л.А. , Баранов В.И. , Эляшберг М.Е. Безэталонный молекулярный спектральный анализ. Теоретичаские основы. М.: Едиториал УРСС, 2002. 320 С.

7С40

МЕТОД ИК-СПЕКТРОСКОПИИ В ИЗУЧЕНИИ ГИДРАТАЦИИ СЛАБООСНОВНОГО АНИОНИТА АН-31

Ю.А. Жиброва, А.Н. Зяблов, Т.В. Елисеева, В.Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии, 394006, Воронеж, Университетская пл., 1; alexz@chem.vsu.ru

Эффективное применение ионообменных материалов в различных областях науки и техники предусматривает знание их строения, механизма их взаимодействия с сорбируемыми веществами, кинетики и термодинамики массопереноса, влияния растворителя на процессы поглощения ионов и молекул. Поэтому изучение этих особенностей для ионообменных материалов, используемых в виде гранул, представляет теоретическую и практическую значимость. Целью данной работы является исследование гидратации слабоосновного анионита АН-31 в основной и глициновой формах методом ИК-спектроскопии.

ИК спектры получали на приборе Инфра-Люм ФТ-02 в интервале частот 4000-400 $см^{-1}$ в режиме пропускания. Образцы ионитов готовили в виде таблеток с бромидом калия при температурах 25, 50 и 80°С.

Метод ИК-спектроскопии позволяет определить содержание воды главным образом в гелевой фазе, так как при приготовлении образцов в виде таблеток происходит разрушение крупных пор и полостей в структуре. Для оценки гидратационных свойств гелевой фазы ионита использовали полосы валентных колебаний ОН-групп в области 3700-3000 $см^{-1}$, наиболее чувствительные к модификации водородной связи.

Присутствующие в образцах молекулы воды изменяют вид спектра, усложняя его, при этом наблюдается смещение полосы валентных колебаний самой воды, изменяется их ширина и интенсивность. Усложнение спектра в области валентных колебаний ОН групп происходит также за счет возникновения дополнительных полос поглощения различных типов ассоциатов, имеющих водородную связь.

Таким образом, метод ИК-спектроскопии позволяет проследить специфическое влияние аминокислоты на гидратацию ионообменника. При этом содержание воды для аминокислотной формы ионита уменьшается.

7С41

АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГРАФИТОВОМ КОЛЛЕКТОРЕ В ПРИСУТСТВИИ БОРА

Р.В. Лебедева, А.Н. Туманова, Н.И. Машин

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, 603095, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 5, НИИХ ННГУ, orv@ichem.unn.runnet.ru

В процессе отделения микропримесей от основы – соединений бора – в парах кислот графитовым коллектором захватывается некоторое количество матричного компонента. Бор, чаще всего присутствующий в концентрате в виде борной кислоты, способен оказывать влияние на интенсивность линий примесных элементов при их атомно-эмиссионном определении с использованием дугового возбуждения спектров. Целью работы является изучение данного влияния и возможностей его устранения для повышения правильности атомно-эмиссионого анализа.

Установлено значительное смещение положения градуировочных графиков при увеличении содержания бора от 0.1 до 5 % масс. в аналитических смесях на основе графитового порошка. При детальном изучении изменения интенсивности линий примесей в указанных системах показано, что в данном интервале концентраций основного компонента она вначале растет, затем снижается.

С целью устранения матричного влияния рекомендовано использование термической обработки проб при 450 – 500^0 С для разложения борной кислоты до устойчивого соединения – борного ангидрида. Исследование влияния переменных содержаний бора на величину аналитического сигнала микропримесей в прокаленных пробах показало, что присутствие основного компонента не оказывает влияния на интенсивность линий анализируемых элементов.

Для снижения пределов обнаружения определяемых элементов предложено введение добавки в виде 5 % карбоната лития. Применение часто используемой в условиях концентрирования добавки хлорида натрия сопровождается проявлением влияния матрич-

ного компонента при более низких концентрациях бора по сравнению с углекислым литием.

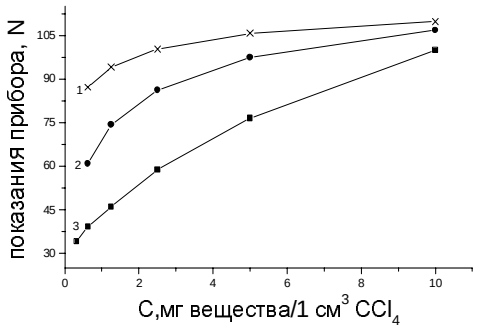
7С42

ПРИМЕНЕНИЕ ИК-КОНЦЕНТРАТОМЕРА “ОНИКС-1” ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

А.А. Донец

Тверской государственный университет

В настоящее время разработан новый аналитический прибор – ИК-концентратомер “ОНИКС-1”. Это устройство предназначено для измерения концентрации нефти и битума в образцах горных пород. В основе работы прибора лежит метод стандарта фона. Фиксируются интенсивности рабочего ИК-излучения с максимумом на частоте ν=2930 см$^{-1}$ (вызывает валентные колебания метильных и метиленовых групп в молекулах парафинов, нафтенов и боковых цепях аренов) и опорного сигнала с частотой ν=3300 см$^{-1}$ (характеризует уровень фона), а затем вычисляется отношение этих величин. Целью настоящей работы является описание результатов тес-тирования ИК-концентратомера “ОНИКС-1”. Для проведения экспе-римента использовали образцы различных углеводородсодержащих субстанций (нефти, битума и газоконденсата) Западно-Сибирского нефтяного бассейна. Готовили серию калибровочных растворов с концентрациями от 0,3 до 10 мг исследуемого вещества в 1 см^3 четырёххлористого углерода. В результате эксперимента построили серию градуировочных кривых. Интерпретируя полученные данные, установили, что прибор позволят исследовать растворы с концентрациями от 0,6 до 6 мг/1 см^3 (при С>6 мг/1 см^3) калибровочная зависимость выходит на насыщение. Кроме того, выяснили, что чем легче исследуемая субстанция, тем выше лежит градуировочная кривая. Это связано с тем, что в ряду битум – нефть – газоконденсат интенсивность рабочего ИК-сигнала возрастает. Результаты модельного эксперимента использовали для анализа экстракта, выделенного из горной породы. С помощью стандартного метода экстракции извлекали нефть из нефтенасыщенного песчаника. Используя кривую, изображённую на рис., установили, что в нефтенасыщенном песчанике содержится 1,5 мг нефти на 1 см^3 породы (N=76,5). Результаты опыта подтверждены с помощью ИК-спектроскопии и весового метода. Установили сходимость экспериментальных данных.



Калибровочные кривые по битуму (1), нефти (2) и газоконденсату (3)

7С43

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ САМАРИЯ В КОМПЛЕКСЕ С ДИФЕНИЛОВЫМ ЭФИРОМ СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ДЕЦИЛПИРИДИНИЯ ХЛОРИСТОГО

Л.А. Алакаева, С.А. Эльчепарова, Р.Д. Ульбашева, З. Черкесова, Х.Х. Гурдалиев

Кабардино-Балкарский государственный университет, Химический факультет, кафедра неорганической и физической химии, Россия, 360032, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, rauzat@mail.ru

Люминесценция комплексных соединений Tb, Eu, Sm, Dy в растворах с рядом органических соединений из класса фенолов и его производных зачастую наблюдается в видимой области спектра. Наибольшую трудность в поисках люминесцирующих комплексных соединений с удовлетворительными аналитическими характеристиками представляют ионы самария. Видимо поэтому в литературе число люминесцентных методов определения самария наименьшее по сравнению с перечисленными ионами РЗЭ.

Найдены условия люминесцентного определения ионов самария с дифениловым эфиром сульфосалициловой кислоты (ДЭСК) в присутствии катионного ПАВ- децилпиридиния хлористого (ДПХ). Люминесцирующий комплекс образуется при pH 8,5 при соотноше-

нии реагентов равном: Sm:ДЭСК:ДПХ=1:8:5 с максимумом свечения при λ 647 нм. Свечение устойчиво в течение пяти минут облучения, затем падает на 26%.

Изучено влияние некоторых d-элементов: Ni, Fe, Zn, Mo, Co, Sn, Pb, Ti на интенсивность люминесценции растворов в комплексе Sm с ДЭСК и ДПХ в присутствии равных количеств Sm с Zn последний оказывает сенсибилизирующее влияние на люминесценцию растворов Sm с ДЭСК в присутствии ДПХ равное 25%. В присутствие титана, железа и никеля наблюдается гашение на 89 %, 71 %, 76 % соответственно. Присутствие остальных перечисленных d-элементов не оказывает существенного влияния.

7C44

КОСВЕННОЕ ФОТОТЕРМИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ В КАПИЛЛЯРНОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗЕ

Д.А. Недосекин, С.Н. Бендрышева, М.А. Проскурнин

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119992 ГСП-2, Ленинские Горы, дом 1, стр. 3, tanarek@mail.ru

Фототермическая спектроскопия обеспечивает высокую чувствительность и широкий линейный диапазон измерения оптического поглощения. Зависимость фототермического сигнала от теплопроводности, плотности и температуропроводности может служить дополнительным источником информации о системе и повышения чувствительности электрофоретического определения, однако недостатком метода является невозможность изменения длины волны детектирования. Этот недостаток может быть преодолен при помощи косвенного детектирования, которое в капиллярном электрофорезе является хорошо известным приемом анализа малопоглощающих ионов, обеспечивающим как высокую чувствительность анализа, так и определение большого числа соединений в одинаковых условиях. Предел обнаружения при косвенном фотометрическом детектировании $c_{\min}$ в общем случае описывается следующей зависимостью: $c_{\min} = s_b / R\varepsilon l$, где s_b – стандартное отклонение измерений фонового сигнала, ε – молярный коэффициент поглощения реагента, l – оптический путь в капилляре, R – число молей реагента, замещаемое анализируемым веществом. Анализ данной зависимости показывает, что улучшить метрологические характеристики можно как путем подбора красителя с большим коэффициентом молярного поглощения, так и за счет использования более чувствительного детектора.

Впервые осуществлено косвенное фототермическое детектирование в капиллярном электрофорезе. В качестве поглощающего вещества использован раствор Ализаринового Ж. Проведено разделение смесей анионов органических кислот, а также обсуждена возможность разделения смесей неорганических ионов. Найдены оптимальные условия разделения органических кислот и состав буферной смеси. Достигнуты пределы обнаружения на уровне 10^{-8} М.

7C45

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОННЫХ АССОЦИАТОВ НЕКОТОРЫХ ПИРИЛОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ АНИОНАМИ

Н.И. Ястребова**, М.А. Иванова*, Р.К. Чернова*

**Саратовский госуниверситет им. Н.Г. Чернышевского,410026, Саратов, Астраханская, 83,* chernovark@info.sgu.ru,

***Саратовский военный институт радиационной, химической и биологической защиты, 410037, Саратов, пр.50 лет Октября, 5, auru@online.ru*

Исследовано взаимодействие широкого круга неорганических анионов с катионами пирилоцианиновых красителей. Установлено, что взаимодействие несимметричных катионных пирилоцианиновых красителей с некоторыми неорганическими анионами в водной среде сопровождается значительными изменениями их спектральных характеристик, что может быть использовано в фотометрическом анализе. Систематически изучено взаимодействие модельного соединения - пирилоцианинового реагента 2,6-дифенил-4-(4-диметиламиностирил)пирилия хлорида (ПХ) с галогенид-ионами (хлоридами, бромидами, иодидами) в водной среде. В электронном спектре поглощения указанного реагента ($\lambda_{макс.}$ = 600 нм) при взаимодействии с галогенид - ионами во времени возникает новая узкая полоса с $\lambda_{макс.}$= 460 нм). Изменение в спектрах связаны с образованием

контактной ионной пары между катионом ПХ и галогенид - ионами. Молярные коэффициенты поглощения для хлоридного, бромидного и иодидного ассоциатов соответственно составляют $2{,}64\cdot10^4$, $3{,}26\cdot10^4$ $3{,}56\cdot10^4$. Значения констант устойчивости в этом же ряду возрастают: $9{,}9\cdot10^2$, $1{,}1\cdot10^3$, $5{,}4\cdot10^5$. Определены константы скорости при разных начальных концентраций ПХ, рассчитаны термодинамические параметры. Величины констант скоростей реакций ассоциации ПХ с хлорид-, бромид- и иодид-ионами соответственно составляют $9{,}8\cdot10^{-2}$; 2,86; 19,2. Существенное отличие в константах скоростей реакций ПХ с галогенид-ионами делает принципиально возможным фотометрическое определение иодид-ионов в присутствии бромидов и особенно хлоридов. Отрицательные значения энтальпии реакции и изобарно-изотермического потенциала наблюдаются только для иодидного ассоциата. Разработана методика безэкстракционного определения иодидов в лекарственных препаратах.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 04-03-33077.

7C46

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ АМИЛОЛИТИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ

И.В. Шкутина, О.Ф. Стоянова, В.Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет, 394693, Россия, Воронеж, Университетская пл., 1, common@anch.vsu.ru

Метод ИК спектроскопии применяется для изучения адсорбционной иммобилизации гидролитических ферментов глюкоамилазы (α-1,4-глюкангидролаза) и инулазы (2,1-D-фруктан-фруктогидролаза) на аминокарбоксильных полиэлектролитах гранульной АНКБ-2, АНКБ-35 и волокнистой АК-22-1, К-3 природы в различных ионных формах.

Интерпретация ИК спектров свободных и иммобилизованных биокатализаторов, полученных в зависимости от продолжительности процесса иммобилизации, содержания белка в фазе сорбента, позволила получить информацию о природе связывания ферментов с амфотерными носителями. Установлено, что при адсорбционной иммобилизации взаимодействие осуществляется между функциональными группами ионообменников и карбоксильными и аминогруппами белка, расположенными на внешних областях глобулярной структуры.

Изучено состояние воды в фазе сорбента. Показано, что связыванию фермента с носителем сопутствует изменение гидратной воды. По данным ИК спектроскопических исследований рассчитано содержание типов вторичной структуры для нативных и иммобилизованных ферментов. Доказано, что предлагаемый метод иммобилизации глюкоамилазы и инулазы не приводит к изменению вторичной структуры белка.

Определены параметры водородных связей образования ферментативного полиэлектролитного комплекса (ΔН-энтальпия, $E_н$-энергия Н-связи, $K_н$- силовая константа Н-связи).

По результатам ИК спектроскопических исследований предлагается схема образования внешнесферного комплекса фермент-аминокарбоксильный носитель.

7C47

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФТОРХИНОЛОНОВ МЕТОДОМ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Ю.Г. Былинкин*, С.Н. Штыков*, Т.Д. Смирнова*, Д.А. Жемеричкин**, Н.Н. Калашникова*

** Саратовский государственный университет, 410012, Саратов, Московская 155; smirnova@ sgu.ru,*
*** ЗАО «Нита-фарм»*

Особое место среди синтетических антимикробных препаратов занимают фторсодержащие производные хинолон-3-карбоновой кислоты: ципрофлоксацин (СФ), энрофлоксацин (ЭФ), ломефлоксацин (ЛФ), норфлоксацин (НФ), флюмеквин (ФН), применяемые как в медицине, так и в животноводстве.

При этом возникает необходимость в контроле содержания антибиотиков в мясе, мясных продуктах, биологических жидкостях. Наиболее чувствительные методы определения основаны на сенсибилизированной флуоресценции хелатов фторхинолонов с лантанидами (La^{3+}) в мицеллярных растворах ПАВ.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния на сенсибилизированную флуоресценцию хелатов La^{3+} со фторхинолонами ми-

целл различных ПАВ, а также добавок органических оснований.

Установлено, что фторхинолоны образуют хелаты только с двумя La^{3+}– с тербием и европием. Причем максимальный сигнал флуоресценции для СФ и ЭФ наблюдается в присутствии европия, λ_{max} = 615 нм, что соответствует электронному переходу $^{5D0} \rightarrow 7F2$. Для ЛФ, НФ, ФН флуоресценция системы наблюдалась только в присутствии тербия, с λ_{max} = 545 нм, переход $^{5D4} \rightarrow {}^{7F5}$.

Исследовано влияние на флуоресценцию систем некоторых органических оснований: триоктилфосфиноксида (ТОФО), 1,10-фенантролина (Фен) и производных последнего. Эффект усиления сигнала эмиссии $La3^{+}$ получен в присутствии Фен.

Изучение влияния на интенсивность флуоресценции в растворах хелатов различной природы ПАВ позволило установить, что сигнал усиливается в мицеллярных растворах ПАВ анионного типа.

Разработаны методики определения СФ и ЭФ. Методики апробированы на лекарственных препаратах («Ципролет», глазные капли), биологических объектах (сыворотка крови). Правильность установлена методом добавок.

7C48

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Eu(III) С АНТИБИОТИКАМИ ТЕТРАЦИКЛИНОВОГО РЯДА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В АНАЛИЗЕ

Е.О. Витюкова*, А.В. Егорова*,
С.В. Бельтюкова**, В.П. Антонович*

** Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины – 65080, г. Одесса, Люстдорфская дорога, 86, antonovich@te.net.ua*
*** Одесская национальная академия пищевых технологий – 65033, г. Одесса, Канатная,112*

Спектрофотометрическим и люминесцентным методами в водных растворах изучено комплексообразование ионов Eu (III) в системах: Eu-тетрациклины (R), Eu-R-H_2O_2 и Eu-R-лаурилсульфат натрия (ЛС). Установлены оптимальные условия образования двойных и разнолигандных комплексов, определены соотношения компонентов Eu: R=1 : 1; Eu : R : H_2O_2 (ЛС)=1 : 1 : 2, спектрально-люминесцентные характеристики. Установленные значения энергии триплетных уровней лигандов R объясняют сенсибилизацию люминесценции ионов Eu(III) передачей энергии возбуждения на первый излучающий уровень Eu(III).

Спектрофотометрически по полосе Nd (III) (λ=575,2 нм), которая бато- и гиперхромно смещается и расщепляется в комплексе Nd-метациклин-H_2O_2, доказано вхождение H_2O_2 во внутреннюю координационную сферу. Изучено штарковское расщепление в спектрах Eu-R; Eu-R-H_2O_2, соотношение интенсивностей полос переходов $^{5D0} \rightarrow {}^{7FJ}$, которые свидетельствуют о понижении симметрии комплекса в случае присоединения молекул пероксида водорода. В случае Eu-R-ЛС предполагается образование ионного ассоциата.

На основе новых аналитических форм разработаны методики люминесцентного определения: 1) метациклина в плазме крови и моче человека с нижним пределом определяемых концентраций 2,5 мкг/мл и моче 25 мкг/мл, соответственно; 2) косвенного определения глюкозы в плазме крови человека, после ее ферментативного расщепления до H2O2, с интервалом определяемых концентраций - 0,025-0,7 ммоль/л; 3) лаурилсульфата натрия в шампунях и гелях с интервалом определяемых концентраций - $0{,}25\times10^{-4}$–7×10^{-4} моль/л (0,0072 – 0,2016 г/л); 4) окситетрациклина в коровьем молоке с нижним пределом определяемых концентраций – 0,1 мкг/мл.

7C49

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ V(III) И ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО V(III,IV) С ПИРОФОСФАТ-АНИОНАМИ

Т.В. Попова, И.В. Артемьева, Н.В. Щеглова, Л.П. Каменова

Марийский государственный университет, 424000 Республика Марий Эл, Йошкар-Ола, пл.Ленина, д.1. tvpopova@marsu.ru

Многообразие степеней окисления переходных металлов почти всегда приводит к образованию в одном объекте гетеровалентных комплексов, содержащих атомы металла в устойчивых и неустойчивых степенях окисления, что имеет практическое значение при разработке современных методик арбитражного анализа. Дифосфоновые кислоты и их производные являются. эффективными лигандами, стабилизирующими низкие степени окисления переходных металлов. Хелаты некоторых переходных металлов с такими ли-

гандами обнаруживают уникальные биохимические свойства и способность инициировать конкурирующие реакции комплексообразования.

ЭСП водного раствора хлорида ванадия (III) является дублетным. В виде гексааквакомплекса ион V(III) существует только в очень кислой среде, поэтому, в зависимости от pH, максимум первой полосы светопоглощения определяется интервалом 400-420 нм, а второй – 600-630 нм. При введении пирофосфат-ионов в раствор соли V(III) в ЭСП происходит батохромное смещение обоих максимумов с небольшим гиперхромным эффектом, который проявляется только при близких значениях pH растворов. В интервале значений pH до 1,5 в растворе образуется пирофосфатный комплекс V(III) с мольным соотношением 3:2. При разбавлении растворов и увеличении pH дублетность спектра исчезает и остается одна полоса с максимумом поглощением на длине волны 430 нм. При уменьшении кислотности среды до pH 3,0 с сохранением гомогенности системы раствор болотно-зеленого цвета становится коричневым, что сопровождается значительный гиперхромный эффект. Используя модельные смеси растворов хлоридов V(III) и VO^{2+}, установлено, что этот спектр принадлежит гетеровалентной системе с соотношением V(III):V(IV) 1:1.

В ЭСП пирофосфатного комплекса с соотношением 1:2 «гетеровалентная группа - пирофосфат-ион» появляется новая полоса при 780-800 нм, что сопровождается значительным гипохромным эффектом на длине волны 430 нм. Термодинамические и кинетические характеристики реакции образования гетеровалентного пирофосфата ванадия и самих комплексных частиц выше, чем для V(III).

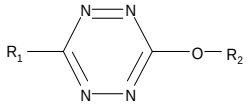
7C50

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАЗИНОВ С МЕТАЛЛАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

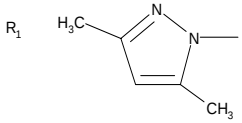
Е.В. Дьяконова*, А.И. Матерн*; Г.Л. Русинов**, Н.И. Латош**, Р.И. Ишметова**

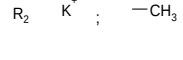
[1] *Уральский государственный технический университет (УГТУ-УПИ) 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, к-3*
[2] *Институт органического синтеза УрО РАН (ИОС УрО РАН), 620002, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22, dev@htf.ustu.ru*

Исходя из химической природы соединений, замещенные тетразины обладают выгодной геометрией хелатного узла. Подобные лиганды давно используются в качестве комплексообразующих реагентов для определения ионов тяжелых и редкоземельных металлов в растворах. Многие из применяемых реагентов обладают низкой избирательностью, поэтому поиск высокочувствительных и селективных реагентов не теряет своей актуальности. С этой целью предпринято спектрофотометрическое исследование реакций комплексообразования замещенных тетразинов общей формулой (I) с ионами металлов в вод-



(I)





ных растворах при различных значениях pH (буферные растворы в диапазоне pH 0,32-11,87). В качестве объектов для комплексообразования выбраны катионы металлов Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Cs^{+}. Контроль за протеканием реакции осуществляли по изменению полос поглощения лиганда. При анализе абсорбционных спектров растворов исследуемых веществ с Zn^{2+}, Mn^{2+}, Cs^{+} спектральная картина не изменилась, что говорит об отсутствии взаимодействия изучаемых тетразинов с выше перечисленными металлами. Для Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+} наблюдается существенное изменение исходных спектров во всем диапазоне pH. Полученные результаты дают основания предположить о наличии взаимодействия веществ (I) с последними металлами.

7С51

ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ

Т.В. Антонова*, Ю.М. Дедков**

**Омский государственный университет, кафедра аналитической химии, 644077 Омск, пр. Мира 55-А, vershin@ univer.omsk.su*

***Московский государственный областной университет, 105007, Москва, ул. Радио, 10-А*

В технике водоподготовки широко используют флокулянты. Действующим началом многих из них являются полимерные производные четвертичных аммониевых солей, например токсичный полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПХ). Требуется контроль остаточного содержания ПХ в воде (ПДК = 0,1 мг/дм^3). Обычно применяют спектрофотометрический метод, а в качестве реагента берут трифенилметановый (ТФМ) краситель эозин. Однако чувствительность этой реакции недостаточна для надежного определения ПХ на уровне ПДК.

Проведен поиск более чувствительных реагентов для определения флокулянтов, изучены соответствующие реакции. Из 14 исследованных ТФМ-реагентов достоверные изменения в спектрах поглощения в присутствии ПХ показали 9. У структурных аналогов эозина (ксантеновых красителей) в присутствии ПХ наблюдается батохромный сдвиг (5-30 нм) и повышение светопоглощения. У других красителей положение полос поглощения не менялось, наблюдалось лишь перераспределение их интенсивности. Изменения в спектрах связаны с образованием ионных ассоциатов поликатиона ПХ и анионов ТФМ. Аналитический сигнал максимален при доминировании анионных форм реагентов. Методами Асмуса и Бента-Френча определен состав ассоциатов (1:1). Образование ассоциатов не меняет экстрагируемости красителей неводными растворителями (по-видимому, из-за наличия у ассоциата электрического заряда). Ассоциаты разрушаются при введении больших количеств посторонних солей. Установлены оптимальные концентрации реагентов, составляющие (1-8)·10^{-5} М. Градуировочные графики линейны в интервале 0,05 - 1,0 мг/дм^3, затем выходят на плато или снижаются. Сходимость характеризуется величиной Sr < 0,02. Таким образом, ТФМ-реагенты можно считать перспективными для определения следов ПХ. Наибольшей чувствительностью обладает эритрозин, предел обнаружения ПХ с ним (0,015 мг/дм^3) существенно меньше, чем ПДК и достоверно ниже, чем при определении ПХ с эозином.

7С52

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПОЛИМЕРОВ ПО ИК СПЕКТРАМ ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦОВ

Г.Н. Бондаренко*, Ю.В. Костина**

**ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, 117071, Москва, Ленинский просп., д. 29. bond@ips.ac.ru*

***МГУ им. М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3, julia@analyt.chem.msu.ru*

Хорошо разработанная теория ИК спектроскопии и развитое приборостроение в этой области способствует расширению области ее применения для анализа новых материалов. Большинство используемых сегодня аналитических методик определяют заданные компоненты в растворах, используя жидкостные кюветы. При исследовании состава сополимеров часто используют результаты элементного анализа. Эти методики не всегда удачны, поскольку положение частот и интенсивностей в ИК спектре растворов может изменяться вследствие сольватации, для многих полимеров растворитель трудно, а порой и невозможно подобрать так, чтобы полосы растворителя не перекрывали анализируемые. При элементном анализе ошибка определения может быть значительна вследствие матричных эффектов или изомеризации определяемого гетероатома в основную цепь.

Предложены основные положения твердотельной методики определения состава полимеров. Они основаны на определении молярных коэффициентов поглощения (ε) и оптической плотности (D) выбранных аналитических полос в ИК спектрах каждого из компонентов, получаемых для таблеток, прессованных с KBr. Путем решения системы уравнений

$$C_1 = D_{\lambda_1}/\varepsilon_1$$

$$C_2 = D_{\lambda_2}/\varepsilon_2$$

…

$C_n D_{\lambda_n} \varepsilon_n$

$C_1 + C_2 + \ldots + C_n = 1$ (условие нормировки) определяются концентрации компонентов в образце.

Предложенный подход позволяет после трудоемкой предварительной работы по определению молярных коэффициентов поглощения исключить процедуру взвешивания образца перед прессованием, что дает возможность создания экспресс-методик. Проведена метрологическая оценка ошибки определения. На основании общих положений разработаны методики определения состава древесины и полиацилонитрила.

Разработанный подход имеет достаточно высокую точность и может быть применим для создания методик количественного анализа как смесей полимерных материалов, так и сополимеров.

1. Ya.V. Kudryavtsev, L.B. Krentsel, G.N. Bondarenko, A.D. Litmanovich, N.A. Plate «Alkaline hydrolysis of polyacylonitrile» Macromol.Chem.Phys. 2000, V.201 P. 1419-1425.

7C53

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭРБИЯ И ДИСПРОЗИЯ В ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ РЗЭ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

В.П. Антонович, И.В. Стоянова, Н.А. Чивирева, Е.В. Тимухин

Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, 65080, Одесса, Люстдорфская дорога, 86, antonovich@te.net.ua

Оптические, механические, эксплуатационные свойства тонкопленочных покрытий на основе различных неорганических соединений редкоземельных элементов существенно зависят от состава исходных материалов. Особый интерес вызывают материалы, содержащие несколько РЗЭ. Для их неразрушающего и экспрессного анализа может быть перспективна спектроскопия диффузного отражения (ДО).

На примере Er_2O_3 и Dy_2O_3 изучена возможность использования спектроскопии ДО для количественного определения высоких содержаний лантанидов. Определение проводили методом градуировочного графика, используя функцию Кубелки-Мунка. Градуировочные графики строили на серии смесей Gd2O3-Ln2O3 с различным соотношением их массовых долей от 1:10 до 10:1. В широком интервале длин волн (от 200 до 2500 нм) в режиме $FR=f(\lambda)$ изучены спектры ДО стандартного образца предприятия ФХИ НАН Украины для атомно-эмиссионного анализа (Y_2O_3-Dy_2O_3-Tb_2O_3-Gd_2O_3-Eu_2O_3), модельных систем (Eu_2O_3-Yb_2O_3-Er_2O_3-Dy_2O_3; Gd_2O_3-Er_2O_3; Gd_2O_3-Dy_2O_3), полученных осаждением из смеси растворов нитратов лантанидов оксалатных комплексов с последующей прокалкой их до оксидов.

С помощью градуировочных графиков (для Er_2O_3 в видимой области и Dy_2O_3 в ближней ИК-области) рассчитаны содержания Ln_2O_3 в изученных системах. Полученные данные хорошо согласуются с паспортными данными для стандартного образца предприятия и введенным содержанием оксида диспрозия для модельных систем. Изучено влияние различных лантанидов на возможность количественного определения эрбия и диспрозия. Показано, что определение лантанидов в видимой области затруднено сильным наложением полос отражения Ln_2O_3. В плане селективности для определения диспрозия наиболее перспективной является ближняя ИК-область.

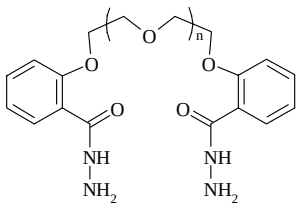
7C54

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ИОНАМИ МЕДИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ Tb(III) И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЕЕ В АНАЛИЗЕ

С.Б. Мешкова, З.М. Топилова, В.П. Городнюк, В.П. Антонович, А.М. Андрианов, А.В. Кирияк

Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, 65080, Одесса, Люстдорфская дорога, 86; gorvp@ukr.net

Изучены условия образования, состав, люминесцентные свойства моно- и разнометальных комплексов ионов Tb(III) и Cu(II) с рядом синтезированных подандов L1–L3:



L1: n = 0;
L2: n = 1;
L3: n = 2

Установлено образование комплексов Cu(Tb):$L1_{-3}$ = 1:1 и Cu:Tb:$L1_{-3}$ = 1:1:1. Индивидуальность комплексов подтверждена

рентгенофазовым анализом. В случае комплекса Tb·Cu·L2 в водно-органических растворах при pH 5.7-6.5 обнаружена неожиданно сильная сенсибилизация 4f-люминесценции Tb(III). 1000-кратные избытки Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Fe(II,III), Hg(II) практически не влияют на люминесценцию разнометального комплекса.

Таблица. Результаты определения содержания меди в стандартных образцах сплавов Zn и Ni (n = 5, P = 0,95)

Образец	Аттестовано Cu, %	Найдено Cu, %	S_r
Zn-ГСО М92 № 921	0.063±0.005	0.063±0.003	0.05
Zn-ГСО М45 № 454	0.033±0.004	0.032±0.002	0.03
Ni-ГСО 3144 - 84	0.158±0.007	0.155±0.006	0.04
Ni-ГСО 3143 - 85	0.119±0.003	0.123±0.002	0.03

С использованием в качестве реагента комплекса Tb·L2 разработана методика люминесцентного определения микроколичеств меди. Градуировочный график линеен в области концентраций Cu(II) от 0.01 до 0.5 мкг/мл. Нижняя граница определяемых концентраций Cu – 0.01 мкг/мл. Определение Cu проведено как в искусственных смесях, так и в стандартных образцах (СО) сплавов на основе Ni и Zn.

Работа выполнена в рамках гранта INTAS 2000-00565.

7C55

ЭКСТРАКЦИОННО–СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ(II,IV) С 2,6-ДИТИОЛ-4-ТРЕТБУТИЛ-ФЕНОЛОМ И 2 (Н,Н-ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛ)-4–ХЛОР-6–ТИОФЕНИЛМЕТИЛФЕНОЛОМ

Н.А. Вердизаде, Т.И. Амрахов, К.А. Кулиев, А.З. Залов

Азербайджанский Государственный Педагогический Университет, 370069 Баку, пр. Ата– тюрка 23 25, кв. 79.

Работа посвящена исследованию комплексообразования ванадия (II, IV) с 2,6 –дитиол -4 – третбутилфенолом (ДТБФ) и 2 (Н, Н - диметиламинометил) – 4 – хлор – 6 – тиофенилметилфе-нолом (АФ). Нами установлено, что ванадий (II, IV) с ДТБФ в присутствии АФ образует разнолигандные комплексы, которые хорошо экстрагируются хлороформом. При однократной экстракции хлороформом извлекается 98 % ванадия. Комплексообразующей формой ванадия(IV) служит ванадил-ион (VO^{2+}), а ванадия(II) – ион V^{2+}.

Изучено также влияние времени выдерживания на комплексообразование. Установлено, что комплексы образуются довольно быстро и устойчивы более 3 суток. На основании спектрофотометрического установления соотношения реагирующих компонентов, ИК – спектроскопического и ЭПР – исследования простейшую формулу комплексов ванадия (II,V) с ДТБФ и АФ можно представить как $[V(ДТБФ)_2](АФН)_2$ и $[VO(ДТБФ)_2](АФН)_2$, соответственно. Спектрофотометрические характеристики комплексов ванадия (II, IV) с ДТБФ и АФ представлены в таблице.

Мешающее влияние Cu(II), Fe(III), Ti(IV), Zr(IV), Nb(V), Ta(V), Mo(VI), и W(VI) устранено применением экстракции, изменением pH среды или добавлением маскирующих реагентов. Определение ванадия применено к анализу сталей различных марок, сплавов, почвы, нефти и нефтепродуктов.

Соединение	pH		λ ,нм	$E_к \cdot 10^4$	$л_э K_п$	$Л_э ß_{кд}$	Подчинение закону Бэра, мкг/мл
	Образования и экстракции	Оптимальная					
$[V(ДТБФ)_2](АФН)_2$	1,5 – 5,2	1,8 – 3,0	600	3,10	7,20	7,12	0,02 – 16
$[VO(ДТБФ)_2](АФН)_2$	2,8 – 5,8	3,0 – 4,5	610	3,75	6,8	6,8	6,58

7C56

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ 3-[2-ГИДРОКСИ - 3,5-ДИСУЛЬФОФЕНИЛАЗО] ПЕНТАДИОНА-2,4 В ВОДЕ И В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

С.Р. Гаджиева, К.Т. Махмудов, Ф.М. Чырагов

Бакинский Государственный Университет, химический факультет, 370148 Баку, ул. З.Халилова, д. 23, kamran_chem@mail.ru

Известно, что растворитель сильно влияет на аналитические параметры реакции при определении элементов в растворах. Поэтому в данной работе изучены спектрофотометрические характеристики 3-[2-гидрокси-3,5-дисульфофенилазо] пентадиона-2,4 (R) в некоторых растворителях, которые имеют разную диэлектрическую проницаемость. Реагент растворяли в воде (I), диметилсульфоксиде (II), глицерине (III), этаноле (IV), уксусной кислоте (V) и ацетил-ацетоне (VI). В мерные

колбы емкостью 25 мл вводили 0,1 мл 10^{-2} М исходного раствора R и разбавляли растворителем до 25 мл. Оптическую плотность полученных окрашенных растворов измеряли на спектрофотометре Lambda-40 (Perkin Elmer). Как видно из таблицы, спектры поглощения растворов R в растворителях характеризуются тремя максимумами (табл.). Мы предполагаем, что это связано с таутомерными формами (енол-азо, гидразо, кето-азо) реагента. Установлено, что с возрастанием диэлектрической проницаемости растворителя молярные коэффициенты поглощения таутомерных форм R уменьшаются, но существуют некоторые отклонения (II, III, IV и т.д.).

Таблица. Длины волн и молярные коэффициенты поглощения таутомерных форм R

Раст.	енол-азо форма		гидразо форма		кето-азо форма	
	λ_{max}	ε_{max} $\times 10^{-3}$	λ_{max}	ε_{max} $\times 10^{-3}$	λ_{max}	ε_{max} $\times 10^{-3}$
I	362,85	7,90	382,82	8,10	421,08	6,20
II	368,00	4,00	382,90	4,40	421,36	3,50
III	366,20	8,35	381,99	12,00	420,98	5,90
IV	362,90	9,10	382,00	15,00	421,52	7,00
V	358,94	9,40	382,03	14,90	421,04	6,50
VI	361,99	7,50	382,94	4,75	421,17	4,25

Секция 8.
Радиоаналитические методы

Устные доклады

8У1

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ: РЕТРОСПЕКТИВА И ПЕРСПЕКТИВА

Г.Г. Глухов

ГНУ «НИИ ЯФ при ТПУ», 634050, г. Томск, пр. Ленина 2-а. vva@npi.tpu.ru

В НИИ ЯФ при ТПУ работы в области нейтронного активационного анализа (НАА) были начаты со времени пуска ядерного реактора (единственного исследовательского реактора на территории Сибири и Дальнего Востока). Результаты научно-исследовательских разработок с 1967 г. нашли применение при анализе особо чистых материалов, геохимических методах поиска месторождений полезных ископаемых (в том числе нефти и газа), изучении влияния техногенных нагрузок на климат и среду обитания человека.

В этой части особо следует отметить И.П. Алимарина, в лаборатории которого прошли стажировку, особенно в области анализа особочистых и благородных металлов, сотрудники НИИ ЯФ при ТПУ.

Новый век, новые технологии, новые требования к средствам аналитического контроля. В этой связи НАА на базе ИЯР с его развитой теорией взаимодействия нейтронов с нуклидами, методологией анализа, большим опытом решения сложнейших аналитических задач может и должен занимать достойное место. Это также связано с востребованностью НАА при решении ряда фундаментальных и прикладных задач направленных на развитие производительных сил Сибири и Дальнего востока.

В аналитической химии намечается принципиально новый подход к решению проблемы селективности анализа (Ю.А. Золотов) при этом НАА наряду с его высокой избирательностью по отношению к ряду элементов (U, Th и др.) может служить первым «ситом» в методологии экспертных систем, распознавании «образа» изучаемого объекта. При использовании ЭВМ современного уровня это может служить и новым источником развития самого метода анализа.

Каждое положение тезисов в докладе подтверждается конкретными примерами, которые позволяют смотреть в будущее НАА на базе ИЯР с оптимизмом.

8У2

О СОСТОЯНИИ И ТЕНДЕНЦИЯХ РАЗВИТИЯ АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

В.П. Колотов

Институт геохимии и аналитической химии им . В. И. Вернадского РАН, 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19, kolotov@geokhi.ru

В июне 2004 года в Гилдфорде, Великобритания (Университет Сюррея) прошла 11 я конференция серии «Modern Trends in Activation Analysis». Первая конференция этой серии проведена в 1961 году в США. На конференциях этой серии обычно представляются новейшие разработки, подводятся итоги развития направления и обсуждаются новые тенденции в развитии активационного анализа (АА), отвечающие потребностям науки и общества; роль и место этой группы методов в современной аналитической химии.

На наш взгляд, прошедшая конференция показала следующие особенности текущего состояния работ в области активационного анализа:

• уменьшается роль традиционного реакторного нейтронно-активационного анализа (НАА) по сравнению с другими видпми активационного анализа, особенно в Европе и Северной Америке,

• растет доля работ по активационному анализу выполненных в развивающихся странах,

• заметен прогресс и внимание к работам в области НАА по мгновенному излучению и активационному анализу на ускорителях,

• развивается «беззталонный» (компараторный) вариант НАА,

• большое внимание уделяется анализу образцов очень большой массы (десятки кг),

• наблюдается определенное развитие аппаратуры, например, многодетекторных (4□) полупроводниковых систем регистрации радиоактивности,

• заметная часть работ посвящена применению активационного анализа для сертификации образцов сравнения, обеспечению и контролю качества АА,

• в выступлениях и заключительной дискуссии выражена озабоченность по поводу слабого притока молодежи в эту область науки.

По материалам 11-й международной конференции «Modern Trends in Activation Analysis», 20-26 июня, 2004 г., Гилдфорд, Великобритания

8У3

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЙ ГАММА-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ С ПОМОЩЬЮ РАЗРЕЗНОГО МИКРОТРОНА НИИЯФ МГУ

Р.А. Алиев*,**, И.Э. Власова**, Е.И. Гайнуллина**, А.Н. Ермаков*, Б.С. Ишханов*,***, В.И. Шведунов*

** Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова, 199992, Москва, Ленинские горы, 1*
*** Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедра радиохимии, 199992, Москва, Ленинские горы, 1, ramiz@radio.chem.msu.ru*
**** Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 199992, Москва, Ленинские горы, 1*

Исследована возможность применения разрезного микротрона, созданного в НИИЯФ МГУ для гамма-активационного анализа природных объектов. По сравнению с линейными ускорителями разрезной микротрон обладает компактными размерами, простой и надежностью конструкции, узким энергетическим спектром электронного пучка и возможностью легко перестраивать энергию пучка. В качестве модельных объектов выбраны стандартные образцы донных отложений «терригенная глина» (СДО-1), «вулканно-терригенный ил» (СДО-2) и «известковый ил» (СДО-3), производства Института океанологии РАН. Облучение проводили фотонами, полученными торможением электронного пучка энергией 20 – 50 МэВ. В качестве стандарта перед каждым препаратом размещали золотую фольгу. Продукты активации определяли гамма-спектрометрически с помощью детектора из сверхчистого германия. Спектры записывали через 1 ч, 12 ч, 24 ч, неделю и две недели. В спектре хорошо заметны линии как основных (Cl, Na, Mg, K, Ti, Fe), так и следовых (Zr, Mn, Rb, Sr, Ni, As, Pb, Ba, As, Cs, Sc) элементов. Достоинством метода является возможность определения таких элементов, как Pb, Ni, Zr, Tl, которые не могут быть определены нейтронно-активационным анализом.

Также исследована возможность обнаружения «горячих» частиц, содержащих материалы, способные делиться под действием фотонов. Треки осколков деления регистрировали с помощью лавсанового детектора.

8У4

РАЗВИТИЕ ЦИФРОВОЙ ГАММА-АКТИВАЦИОННОЙ АВТОРАДИОГРАФИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И ЗОЛОТА В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ

В.П. Колотов*, А.Ю. Андриянов*, С.Н. Шилобреева*, В.И. Коробков**, Н.Н. Догадкин, Ю.М. Ципенюк***, Б.А. Чапыжников

** Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, kolotov@geokhi.ru,*
*** Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,*
**** Институт физических проблем им.П. Л.Капицы РАН*

Локальное и высокочувствительное определение элементов платиновой группы и золота в образцах различного генезиса представляет особый интерес для решения ряда фундаментальных проблем геохимии, биологии, охраны окружающей среды и др. Одним из методов, позволящих решить поставленную задачу является гамма-активационная авторадиография [1[1], [2]]. Показано, что в отличие о нейтронно-активационной авторадиографии развиваемый метод позволяет детектировать большинство элементов платиновой группы, обеспечивая низкий предел обнаружения (10^{-5}-10^{-7} масс.%) при пространственном разрешении 10-20 микрон. Благодаря тому, что при активации платиноидов образуются радионуклиды со сравнительно короткими периодами полураспада (часы/дни), авторадиографию образцов можно проводить через 3-4 часа после короткого (30 мин) облучения высокоэнергетичными (25 МэВ) гамма-квантами микротрона. Основные элементы типичных силикатных пород не оказывают заметного мешающего влияния и не требуется длительное «охлаждение» образ-

[1] V.P. Kolotov, S.N. Shilobreeva, A.Yu.Andriyanov, N.N. Dogadkin, B.A. Chpyzhnikov, M.V. Alenina. //Radiochimica Acta, V.89 (2001), P.765.

[2] В.П. Колотов, А.Ю. Андриянов, Н.Н. Догадкин, С.Н. Шилобреева, Б.А. Чапыжников, Ю.М. Ципенюк, В.И. Коробков //Журн. аналит. химии. 2003. Т.58.N9. С.987.

цов для распада мешающих радионуклидов. Разработаны способы компьютерной обработки получаемых авторадиографических изображений с целью повышения информативности метода (двумерная денситометрия, количественная дозиметрия, повышение селективности метода за счет использования анализа по периоду полураспада и сочетания с полупроводниковой гамма-спектрометрией и др.).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 03-03-32615).

8У5

МЕТОДЫ АНАЛИЗА И РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СТРОНЦИЯ-90 И ЦЕЗИЯ-137 В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ ЮГО-ЗАПАДА БРЯНСКОЙ ОБЛАСТИ

А.Е. Бахур, Л.И. Мануилова, Д.М. Зуев, Л.А. Березина, Т.М. Иванова, А.В. Стародубов

ФГУП "Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского" (ФГУП ВИМС). Лаборатория изотопных методов анализа. 119017 Москва, Старомонетный пер., 31. izotop@land.ru

В ВИМСе разработаны, метрологически аттестованы и утверждены в Госстандарте России методики выполнения измерений (МВИ) активности изотопов плутония (239+240, 238), америция (241), стронция-90 и цезия-137 в природных объектах (с радиохимической подготовкой). На методику определения стронция-90 в почвах получен Патент на изобретение.

В настоящее время разрабатываются новые высокочувствительные методы определения плутония-241 с использованием низкофонового пропорционального проточного счетчика и америция-241 с использованием планарного ППД из сверхчистого германия («Ortec», США).

Разработанные методы постоянно используются при комплексных радиоэкологических исследованиях природных сред в загрязненном Чернобыльскими выпадениями районе Брянской области (юго- западная часть), в том числе в пределах опытных полигонов «Деменка» и «Кожаны», выполняемых Лабораторией изотопных методов анализа ФГУП ВИМС совместно с Брянским филиалом «Геоцентр-Москва» и ГУПРиООС по Брянской области.

Установлен уровень активности изотопов плутония, америция, стронция и цезия в почвах, донных отложениях, растительности и водах изучаемого района.

Комплексное применение радиохимических и радиографических методов позволило выявить «горячие» частицы в почвах, оценить плотность их выпадения, радионуклидный состав и относительные доли топливных и конденсационных частиц.

Полученные с 1990 года результаты являются информационной основой для долгосрочного прогноза изменения радиационной обстановки в зоне долговременного радиоактивного загрязнения.

8У6

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛОПОДОБНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАО

В.Н. Музгин*, С.И. Ровный**, В.И. Гужавин**, В.Н. Стрекаловский***

** 620002, Екатеринбург, УГТУ-УПИ, muzgin@dpt.ustu.ru*
*** 456780, г. Озерск, ФГУП ПО «Маяк»,*
**** 620019, Екатеринбург, С.Ковалевской, 18, ИВТЭХ УрО РАН*

Одним из наиболее перспективных вариантов захоронения высокоактивных радиоактивных отходов (РАО) является их иммобилизация в минералоподобную керамическую матрицу. При этом возможно получение конечного продукта с высокой механической химической, радиационной и термической устойчивостью, т.е. получение высокопрочной и стабильной керамической матрицы, обеспечивающее необходимое время хранения $>5.10^5$ лет. Существует достаточно большое число химически и радиационно устойчивых минералов, содержащие уран, торий и продукты их радиоактивного распада (пирохлоры, цирконолиты, перовскиты и др.), а также предложены синтетические керамики типа Synrock, фианит и т.д. В докладе рассматриваются возможности иммобилизации до 36 % мас. РАО в ферросиликатной матрице, получаемой при индукционном плавлении в «холодном тигле» (ИПХТ).

При отработке технологического процесса иммобилизации РАО (выборе условий синтеза) важно определить структуру получающихся материалов, их минералогический состав, степень неоднородности распределения

компонентов как на микро-, так и на макроуровне. Для решения поставленной задачи использован комплекс современных методов исследования структуры материалов: рентгеновской дифрактометрии; растровой электронной микроскопии и электроннозондового микроанализа; количественное определение содержания микрофаз, их пористости и распределения по размерам с использованием промышленной системы обработки оптических изображений; микролокального комбинационного рассеяния света; термического анализа; рентгеновской спектрометрии кислорода. Кроме того, проведены механические (определение плотности, электропроводности, микротвердости, прочности) и химические (скорость выщелачивания по сумме всех элементов $1{,}8.10^{-9}$ г/см^2.сут) испытания полученных матриц. Даны рекомендации по регламенту работы ИПХТ и исходные данные для проектирования промышленных установок.

8У7

МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ, ОТОБРАННЫХ В ЗОНЕ ПО «МАЯК».

С.Н. Калмыков*, А.П. Новиков **,
С. Утсономия ***, Р. Юинг ***

** МГУ им. Ломоносова, Химфак, 119992 Москва*
*** ГЕОХИ им. В.И. Вернадского, 119991, Москва,*
****. Университет Мичигана, Анн Арбор, США*

Коллоидный транспорт радионуклидов, может являться основным механизмом их распространения в окружающей среде. Данная работа демонстрирует возможности современной просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения для анализа нано-коллоидов, отобранных на территории ПО «Маяк» (Челябинская область). Комбинация темнопольного варианта микроскопии с регистрацией электронов, рассеянных на большие углы, рентгено-флуоресцентной спектрометрии и светлопольного варианта ПЭМ позволяет различить отдельные частицы, содержащие тяжелые элементы, и провести их локальный химический анализ.

Проба подземной воды для анализа отобрана на территории ПО «Маяк» на расстоянии 2,2 км от оз. Карачай, куда в течение длительного времени сливали отходы среднего и низкого уровня радиоактивности. Исследование коллоидных частиц из отобранной пробы проводили с использованием микроскопа JEOL JEM-2010F.

Установлено, что большая часть коллоидных частиц представляет собой аморфную фазу, состоящую в основном из железа, кремния и кальция. Примесными минеральными фазами являлись гетит, гематит, рутил, кальцит, глины и цеолиты. Для выявления частиц, содержащих тяжелые элементы использовали темнопольную микроскопию с регистрацией электронов, рассеянных на большие углы. При этом элементы с большей атомной массой образовывали более светлое изображение. Частиц, содержащих актиниды, в пробе обнаружено не было из-за их относительно низкого содержания. Однако, найдены отдельные частицы, содержащие значительные количества Cr, Sm и Ag. С использованием рентгено-флуоресцентной спектрометрии получено локальное распределение этих элементов на поверхности коллоидов. Установлено, что хром (вероятно в виде оксида) находится в составе частиц нанометрового размера, которые агрегированы с более крупными частицами оксида железа.

Стендовые сообщения

8С8

РАДИОЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД АРТЕЗИАНСКОГО БАССЕЙНА МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Д.М. Зуев, А.Е. Бахур, Л.И. Мануилова

ФГУП "Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского" (ФГУП ВИМС). Лаборатория изотопных методов анализа. 119017 Москва, Старомонетный пер., 31. izotop@land.ru

С 1997 года авторами проведена большая работа по сбору данных и изучению естественной и техногенной радиоактивности природных артезианских вод Московской области.

Исследования выполнены в соответствии с системой радиационного контроля природных вод, в разработке которой ФГУП ВИМС также принимал участие. При анализе естественных и техногенных радионуклидов использованы последние методические разработки Лаборатории изотопных методов в области комплексного радиоизотопного анализа природных вод (как подземных, так и поверхностных). Методики прошли метрологи-

ческую аттестацию, экспертизу и утверждение в ЦМИИ ГНМЦ ВНИИФТРИ Госстандарта РФ.

В работах реализованы возможности новейшего высокоточного аппаратурного комплекса (альфа-спектрометр «Ortec Octete/Ocpl-U0600-PPS230», полупроводниковый гамма-спектрометр «Ortec-65195-P/DSPecPlus», альфа-бета-радиометр «Berthold LB-770/5L/PS»), позволяющие установить радионуклидный состав и современный уровень радиоактивности подземных артезианских вод Московской области. При анализе водных проб определяли активность следующих радионуклидов: ^{238}U, ^{234}U, ^{228}Ra, ^{226}Ra, ^{210}Po, ^{210}Pb, ^{232}Th, ^{230}Th, ^{228}Th, ^{90}Sr, ^{137}Cs, а также суммарную активность альфа- и бета- излучающих радионуклидов.

Полученные результаты представляют большой практический интерес. Например, из 44 исследованных скважин г. Москвы ~ 30 % не соответствуют требованиям нормативов по радиационной безопасности (НРБ-99). Имеющийся в нашем распоряжении банк данных радионуклидного состава дает возможность установить взаимосвязь между естественной радиоактивностью подземных вод и особенностями гидрогеологического строения Московской области. Классификация водоносных горизонтов по уровню радиационной опасности позволит составить рекомендации по их использованию с целью снижения облучения населения за счет потребления воды.

8С9

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ТРАВ И ЗЛАКОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ ПРЕТЕНДЕНТОВ НА СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА

Г.М. Колесов, Д.Ю. Сапожников, А.Л. Лоренц

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19, drkolesov@mail.ru

Задача создания и аттестации образцов для биохимических исследований ввиду возрастающей антропогенной и техногенной нагрузки на биосферу остается актуальной. Поэтому в работе в рамках межлабораторных аттестационных исследований проведено изучение химического состава образцов листьев чая (INCT-TL-1), травосмеси (INCT-MPH-2), муки пшеницы (INCT-CF-3), муки фасоли (INCT-SBF-4), полученных из института ядерной химии и технологии ИЯХиТ (Варшава, Польша).

Пробы (общим весом порядка 40-50 кг) были растерты, гомогенизированы (средний размер частиц ≤67 мкм), высушены, расфасованы, разосланы участникам аттестации.

Для исследования проб применен инструментальный нейтронно-активационный метод, благородные металлы определяли с использованием их микропробирного концентрирования. В каждом образце определено до 40 элементов (при n = 3-6), полученные результаты обобщены. В аттестации образцов принимали участие сотрудники многих лабораторий из разных стран, использовалось свыше 15 аналитических методов различной модификации. Причем доля инструментальных методов составляла (%): ААС-40, НАА – 30, (ИСП-МС) и МС около 10.

Часть полученных данных обобщена, часть будет обработана коллективом специалистов ИЯХиТ и затем проведена аттестация образцов. Таким образом, коллекция СОС пополняется новыми стандартными образцами листьев чая, травосмеси, муки из пшеницы и фасоли. Проведенная работа по межлабораторным сертификационным испытаниям показала также, что получение данных о новых СОС, и в целом, надежных данных о химическом составе изучаемых природных объектов остается трудной задачей; она может быть решена только с привлечением широкого круга аналитиков.

Секция 9.
Анализ минерального сырья

Устные доклады

9У1

НОВЫЕ МЕТОДЫ СТЕРЕОЛОГИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В ИЗУЧЕНИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Е.Г. Ожогина*, О.А. Якушина**

** Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского 119017 Москва. пер. Старомонетный 31. atcvims @ aha.ru*

*** Всероссийский научно-исследовательский институт геологических, геофивических и геохимических систем 117105 Москва, Варшавское шоссе 8.* vniigeosystem@geosys.ru

Большинство современных лабораторий при изучении вещественного состава минерального сырья пользуются в основном стандартными методами: оптико-минералогическим, рентгенографическим и фазовым элементным (химическим). Для решения конкретных задач применяются прецизионные физические методы: электронно-микроскопический и микрорентгеноспектральный. Однако, в последние годы, когда в переработку вовлекаются нетрадиционные типы сырья, ранее считавшиеся неперспективными, возникают определенные трудности при определении их фазового состава и текстурно-структурных характеристик. Это связано со сложным полиминеральным составом изучаемых объектов, наличием в них тонкодисперсных и аморфных агрегатов, неоднородностью зерен ценных минералов, близостью физических свойств минеральных фаз. Эти проблемы, как показали наши исследования, во многих случаях могут быть успешно решены включением в применяемый аналитический комплекс нового метода стереологического анализа - рентгеновской вычислительной микротомографии (РВТМ). Рентгенотомография характеризуется простотой процедуры съемки, недеструктивностью, экспрессностью и информативностью результатов и в комплексе с традиционными методами оптической микроскопии позволяет получать данные о фазовом составе минерального и техногенного сырья, проводить морфоструктурные исследования гетерофазных объектов различной дисперсности.

В практике минералогических исследований рентгенотомография успешно используется нами для разных видов минерального и техногенного сырья (марганцевых и железомарганцевых руд, в том числе океанических, углеродсодержащих пород, металлургических шлаков цветных металлов и др.).

9У2

НАПРАВЛЕННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТОДОМ ПРЯМОЙ ИОНОМЕТРИИ

Г.И. Бебешко

Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского 119017, Москва, Старомонетный пер., 31, atcvims@aha.ru

Поскольку галогены в элементном состоянии легколетучи, наиболее надежным способом устранения влияния матрицы представляется направленное окисление данного галогенид-иона и выделение его газовой экстракцией.

Для прогноза оптимальных условий окисления, которые четко не регламентированы в опубликованных сообщениях других авторов, выполнен термодинамический анализ функций состояния электродный потенциал – pH. Получена совмещенная диаграмма этих функций для галогенов и наиболее широко применяемых окислителей: азотистая кислота, перманганат-, бихромат-ионы, диоксид свинца, пероксид водорода. При составлении диаграммы учтена возможность образования моногидроксоионов Mn, Cr, Pb и диссоциации HNO_2, H_2O_2, в результате чего сокращаются поля преобладания соответствующих окислителей, а также учтена возможность образования кислородсодержащих соединений HClO, HBrO, IO_3^-, которые ограничивают поля преобладания элементных галогенов.

Диаграмма позволяет наглядно выделить *рабочий интервал pH*, в котором состояние данного галогена и *конкретного окислителя* устойчивы и реакция окисления протекает количественно в стандартных термодинамически равновесных условиях. Эти данные используются для разработки оптимальных схем анализа.

Так, на основании теоретического прогноза и экспериментальных исследований установлено, что бромид-ион количественно окисляется системой MnO_4^-/Mn^{2+} при pH 1,8-2,3 и

температуре 90°С в присутствии 35000- и 1,2-кратного избытка Cl^- и Г-ионов, соответственно.

В связи тем, что электродные потенциалы окисления мешающих ионов серы ниже, чем потенциалы окисления галогенид-ионов, в схемах анализа, предусматривающих выделение элементных галогенов, присутствие серы несущественно.

Разработана методика ионометрического определения бромид-иона в природных водах разнообразного состава, практически с любыми Cl/Br и I/Br соотношениями, включая хлоридные рассолы.

9УЗ

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ В ПРИРОДНЫХ РАССОЛАХ

С.С. Шацкая, И.А. Деревягина, Н.Ф. Глазырина

Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128. Shatskaya@solid.nsc.ru

Возрастающий интерес к природным рассолам, как источнику сырья редких металлов, вызвал необходимость совершенствования методов анализа микрокомпонентов рубидия и цезия. Подземные воды условно подразделяются на хлоридно-натриевые и хлоридно-кальциевые рассолы, минерализация которых может достигать более 500 г/л. Методы пламенной фотометрии для анализа щелочных металлов более чувствительны, но в то же время влияние валового состава пробы на анализируемые элементы приводит к резкому увеличению пределов обнаружения рубидия и цезия в таких сложных объектах анализа, как рассолы и продукты их переработки. Матричный эффект – это совокупность нескольких различных по своей природе эффектов: переноса вещества, ионизации, химических влияний, спектральных помех и т.д. Недостаточное знание механизма атомизации затрудняет создание стройной классификации влияний. Поэтому подход к исследованию и способам устранения этих влияний эмпирический. Хотя литературных данных по влияниям накоплено достаточно, но они часто противоречивы и нередко носят частный характер, поэтому экстраполяция их на другие случаи может привести к нежелательным погрешностям.

В настоящем сообщении попытаемся проиллюстрировать на примере анализа сложных объектов предложенные нами способы учёта и устранения влияния матрицы с целью создания унифицированных методик анализа рубидия и цезия с использованием недорогих приборов типа Сатурн в режиме абсорбции.. Детальное изучение влияний основных компонентов природных рассолов на А-А определение Rb и Cs позволило разработать экспрессные методики анализа по единым градуировочным графикам с учётом поправочных коэффициентов на солевой фон рассола. Относительные стандартные отклонения при определении $10^{-2} – 10^{-3}$ г/л Rb и Cs в рассолах с содержанием солей до 600 г/л не превышают 0,1. Точность метода доказана результатами «введено-найдено», методами добавок и независимым методом анализа.

СТЕНДОВЫЕ СООБЩЕНИЯ

9С4

ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В АНАЛИТИЧЕСКОМ СЕРТИФИКАЦИОННОМ ИСПЫТАТЕЛЬНОМ ЦЕНТРЕ ВИМС

С.В. Кордюков, С.С. Гусев, Г.В. Остроумов

ВНИИ минерального сырья (ВИМС) им. НМ Федоровского, г. Москва, Старомонетный пер., д.31, atcvims@aha.ru

АСИЦ ВИМС аккредитован на выполнение КХА: горных пород, руд черных, цветных, редких, благородных и радиоактивных металлов, горно-химического, горно-технического и минерально-строительного сырья, продуктов обогащения и переработки (концентраты, хвосты, шлаки, золы, строительные материалы, металлы и сплавы), вторичного сырья, объектов окружающей среды, питьевой воды. Действующая в АСИЦ система менеджмента качества (СМК) разработана в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 как средство обеспечения качества продукции - результатов аналитических исследований.

Вся документация СМК делится на документы по управлению качеством, обеспечению качества и подтверждению качества. Процедура управления документацией обеспечивает АСИЦ актуализированными документами и регламентирует их поступление, разработ-

ку, утверждение, учет, хранение, пересмотр, аннулирование и внесение в них изменений.

Заказы на аналитические исследования проходят процедуру проверки на однозначность и выполнимость. Процедура включает оценку соответствия требований Заказчика возможностям АСИЦ по объему выдаваемой информации, наличию персонала, нормативных документов, средств измерений, испытательного и вспомогательного оборудования, стандартных образцов состава, реактивов и других ресурсов, необходимых для выполнения работ с требуемой точностью.

В АСИЦ действует система оперативного и предупредительного контроля, отвечающая требованиям отраслевой системы управления качеством аналитических работ (УКАР) и ГОСТ Р ИСО 5725-2002.

Функционирование СМК в АСИЦ оценивается по результатам участия в межлабораторных сличительных испытаниях, внутреннего и внешнего аудита, внутрилабораторного и внешнего контроля точности, рекламациям.

На международной выставке “AnalyticaExpo-2004” АСИЦ отмечен дипломом Госстандарта России в номинации “качество/цена”.

9C5

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(IV) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ СРЕД СЕРОСОДЕРЖАЩИМ СОЕДИНЕНИЕМ

Д.С. Карамзина, Н.Г. Афзалетдинова, Г.Б. Боголюк

Башкирский государственный университет, 450074, Уфа, Фрунзе 32

Изучение экстракции хлоридных комплексов иридия(IV), которые образуются в солянокислых растворах при гидрохлорировании руд, содержащих платиновые металлы, представляет большой интерес для аналитической и технологической практики. Число экстрагентов для извлечения иридия(IV) ограничена, поэтому изучение экстракционных свойств серо-и азотсодержащих органических лигандов, а также соединений, содержащих в составе молекулы атомы серы и азота одновременно, является актуальным.

В качестве экстрагента в работе использовался 1,4-Ди-н-децилэтилендиамин-4′-тиоальдегид, синтезированный ИОХ УНЦ РАН. Подобраны оптимальные условия экстракции иридия из солянокислых растворов. Для подтверждения механизма экстракции металла реагентом изучено влияние концентрации ионов водорода на коэффициент экстракции, сняты электронный спектры поглощения исходного раствора иридия (IV) и экстракта, изучены изотермы экстракции растворами экстрагента в толуоле из 0,08 и 0,3 М растворов HCl, методом сдвига равновесия оценено число молекул экстрагента, входящих в состав извлекаемого соединения. На основании совокупности экспериментальных данных показано, что в исследованных экстракционных системах реализуется экстракция по механизму внедрения и предложены уравнения экстракции:

$[IrCl_4(H_2O)_2] + 2L \leftrightarrow [IrCl_4 \cdot 2L] + 2H_2O$ (0.08M HCl)

$[IrCl_5(H_2O)]^- + L \leftrightarrow [IrCl_4(H_2O) \cdot L] + Cl^-$ (0.3M HCl)

Аналогично изучена экстракция иридия (IV) из 1М HCl. Показано, что в более кислых растворах реализуется экстракция по ион-ассоциативному механизму и предложено уравнение экстракции:

$[IrCl_5(H_2O)]^- + [LH]^+ \leftrightarrow \{[IrCl_5(H_2O)]^- \cdot LH^+\}$

ИК-спектр комплекса $[IrCl_4(H_2O) \cdot L]$ подтвердил предположение о координации иридия (IV) с экстрагентом через атом азота. По предложенным уравнениям экстракции подсчитаны концентрационные константы, которые свидетельствуют о том, что экстракционная способность исследованного реагента выше в более кислых средах. Тепловой эффект реакции указал на эндотермический характер реакции.

9C6

ОЦЕНКА СПЕКТРАЛЬНЫХ ПОМЕХ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИСП-МС ПРИБОРА С МАГНИТНЫМ СЕКТОРОМ ELEMENT 2: ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Е.В. Смирнова, И.Н. Мысовская, В.И. Ложкин, Н.Н. Пахомова

Институт геохимии СО РАН, 664033 Иркутск, ул. Фаворского 1а, fin@igc.irk.ru

При масс-спектрометрическом с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) определении редкоземельных элементов (РЗЭ) наблюдаются существенные спектральные помехи за счет ионов оксидов и гидрооксидов Ba и

РЗЭ (для бария дополнительно - хлоридов и фторидов). Учитывая, что кислород имеет три изотопа, а такие мешающие элементы, как Ba, Nd, Gd, Dy и Er - семь изотопов, создается целый ряд ионов влияющих соединений. В связи с этим при использовании квадрупольного масс-спектрометра необходима коррекция интенсивности сигнала многих аналитических изотопов РЗЭ. При съемке на приборе с магнитным сектором величина спектральных помех уменьшается при среднем и высоком разрешениях прибора. Однако при этом существенно снижается чувствительность спектра, поэтому для определения следовых содержаний РЗЭ используется низкое разрешение $\Delta m/m = 300$, соответствующее разрешению квадруполя.

В настоящей работе исследованы спектральные помехи при определении РЗЭ с использованием ИСП-МС прибора высокого разрешения Element 2 (при стандартных операционных условиях). Оценку относительных концентраций MeX^+/Me^+ производили с помощью одноэлементных растворов фирмы Thermo Jarrel Ash Corp. Найдены отношения оксидов и гидрооксидов влияющих элементов (например, BaO/Ba=0,0025; BaOH/Ba = 0,00082; NdO/Nd=0,092). Отношения BaCl/Ba и BaF/Ba, зависящие от содержаний в растворе Ba, а также Cl и F, при концентрациях в растворе кислот HCl = 1% и HF =0,25% оказались соответственно равны 0,00023 и 0,00012. Несмотря на низкие относительные концентрации BaCl и BaF в плазме, влияние Ba может быть значительным при высоких его содержаниях в пробе. Кроме того, оценены кажущиеся концентрации изотопов РЗЭ, возникающие при спектральных наложениях.

Проведено сравнение полученных данных с результатами ранее выполненных аналогичных исследований для квадрупольного ИСП-МС прибора PQ-2$^+$.

9C7

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ХЕЛАТНЫХ СОРБЕНТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИЗЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА

М.В. Зуева, Н.Н. Басаргин, Ю.Г. Розовский

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 109017, Москва Ж-17, Старомонетный пер. 35, факс (007-095)230-21-79, basargin.nik@mtu-net.ru

Анализ природных минеральных объектов, содержащих золото на уровне $n\times10^{-4}$-$n\times10^{-7}$ %, представляет сложную аналитическую задачу из-за низкого уровня содержания элемента и сложности химического состава матриц объектов. В связи с этим необходимо предварительное концентрирование золота и отделение его от матрицы. Для этой цели эффективно использовать концентрирование полимерными хелатными сорбентами (ПХС). Они отличаются высокой избирательностью, простотой применения, обеспечивают полноту сорбции на 95-100% при содержании массовых концентраций элемента на уровне $n\times10^{-4}$-$n\times10^{-6}$ % и ниже.

В настоящем сообщении обсуждаются результаты исследований по синтезу, физико-химическим и аналитическим свойствам нового класса ПХС на основе полистирол-азозамещенных анилина.

Детально изучены условия сорбции золота (III), влияние посторонних элементов и маскирующих веществ. Определены сорбционная емкость сорбентов (СЕС), степень вхождения функционально-аналитической группировки (ФАГ) в полимерную матрицу, константы кислотно-основной ионизации (pK_{NH2}) ФАГ сорбентов. Впервые для данных сорбентов установлена корреляционная зависимость между pK_{NH2} амино-группы и электронной константой Гаммета (σ_n) для заместителей в пара-положении. Проведены ИК-спектроскопические и квантово-химические исследования сорбентов и их ассоциатов с $[AuCl_4]^-$. Установлена линейная корреляция между σ_n заместителей и зарядом на атоме азота NH_2-группы.

Методика апробирована на природных стандартных образцах сульфидных руд и силикатных пород (РЗК-3, РЗС-3, РЗС-4, РУС-2, РУС-3). Для конечного определения золота (III) в растворах использовали методы ААС и

ИСП МС. Относительное стандартное отклонение составляет $S_r = 0.05$.

9С8

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Р.Н. Матакова, Ж.Т. Кенжеханова, Г.Л. Бадавамова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, 480012, г. Алматы, ул. Карасай-батыра, 95а, KZhazira@mail.ru

В данной работе разработаны методики экспрессного, высокочувствительного инверсионно-вольтамперометрического определения следовых содержаний (10^{-6} – 10^{-4} М) редкоземельных элементов (европий, церий) для контроля объектов окружающей среды и продуктов производства с применением "твердопастового" графитового и ртутно-твердопастово-графитового электродов с автоматической регенерацией поверхности электродов на специально разработанном датчике [1].

В качестве аналитического сигнала для инверсионно-вольтамперометрического определения церия выбран катодный ток, поскольку он более чувствителен к изменению следовых содержаний ионов этого редкоземельного элемента вследствие высокой окислительной способности церия(IV). Для инверсионно-вольтамперометрического определения европия выбран анодный ток с целью снижения конкурирующего влияния водорода. В качестве фоновых электролитов при определении церия использовали фосфатный электролит с pH 2,5, при определении европия – хлоридно-ацетатный электролит с pH 5,2.

Разработанные методики применены при контроле следов европия в оксиде гадолиния, имеющем существенное значение в определении степени загрязнения производственного помещения. Дело в том, что в связи с ростом применения редкоземельных металлов и их соединений увеличивается контингент рабочих, соприкасающихся с ними и возникает вопрос о возможности токсического их воздействия на организм в производственных условиях. Установлено, что редкоземельные металлы обладают способностью накапливаться в клетках печени, вызывать в биохимических процессах заметное угнетение расщепления крахмала, обуславливают развитие в легких узелкового и диффузного фиброза [2].

В контроле палладий-цериевых катализаторов, используемых в процессах очистки выбросных газов химических производств от вредных компонентов (органики, оксида углерода(II), кислот) применена методика определения низких содержаний церия.

Данные проведенного анализа характеризуются высокой чувствительностью и точностью электроаналитического определения (S_r=0,04÷0,05; погрешность 2,7÷3,8%).

1. Тарасова В.А. , Клетеник Ю.Б. Инверсионная вольтамперометрия меди на обновляемом графитовом электроде // Зав. лаб. - 1997.- Т.63.- №8. - С.2-9.
2. Воробьева Р.С. Токсикология редких элементов // Гигиена труда и профессиональные заболевания. 1963. - С. 195-208.

9С9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В РОССЫПНОМ (ШЛИХОВОМ) ЗОЛОТЕ

Н.В. Иванникова*, О.А. Избаш*, О.В. Байрачная*, Ю.А. Карпов**, О.А. Ширяева**

** ФГУП «Московский завод по обработке специальных сплавов», 117246 , Москва, ул. Обручева, д. 31. ivannikova2000@mail.ru*
***ГИРЕДМЕТ, 119017, Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5. karpov@mail.girmet.ru*

Одна из проблем анализа россыпного золота – определение токсичных веществ, в том числе ртути, которые являются сопутствующими при добыче россыпного золота или образуются в результате процессов обогащения. Для определения ртути в россыпном золоте используются 2 варианта ААС – холодного пара (1) и с электротермической атомизацией (ЭТААС) (2).

Вариант 1. Работу проводили на атомно-абсорбционном спектрометре 220 FS Varian с гидридной приставкой VGA 77 Varian. Для восстановления ртути использовали хлорид олова и боргидрид натрия. В качестве восстановителя предпочтение было отдано хлориду олова в связи с необходимостью наиболее полного восстановления ртути. Одновременно с ртутью восстанавливается и золото, в сепараторе установки образуется золотая амальгама, препятствующая определению ртути. Для устранения мешающего влияния золота использовали предварительное отделение гидразином.

Вариант 2. Работу проводили на атомно-абсорбционном спектрометре 220 FZ Varian. При ЭТААС определении ртути оптимизирован температурно-временной режим (λ=253,7 нм; Сушка T=95 ^{0}C, t=2,0 с *T*=120 ^{0}C, t=8,0 с; Термообработка *T*=300 ^{0}C, t=12 с; Атомизация T=1850 ^{0}C, t=2,5 с; Отжиг *T*=2250 ^{0}C, t=2,0 с). В качестве модификаторов использовали Pd и аскорбиновую кислоту. С увеличением концентрации золота угол наклона градуировочного графика уменьшался. Правильность полученных результатов определения ртути в россыпном золоте оценивали сопоставлением с результатами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС).

Исследования по указанным вариантам показали, что вариант 1 не подходит для определения ртути в россыпном золоте.

9C10

О СОДЕРЖАНИИ ОСМИЯ В УГЛЯХ ВБЛИЗИ НГМК

О.А. Тютюнник, И.Я. Кощеева

Институт геохимии и аналитической химии им.В. И.Вернадского РАН, 119991, Москва, ул.Косыгина, 19, varshal@geokhi.ru

Технология переработки медно-никелевых руд Норильского месторождения сопровождается большими потерями осмия. Сильно летучий, токсичный и весьма реакционноспособный оксид осмия(VIII), ПДК которого в воздухе составляет 2 мкг/м^3, попадает в атмосферу и распространяется на большой территории вокруг НГМК. Для выявления степени экологического загрязнения окружающей среды соединениями осмия в этом регионе были отобраны пробы углей. Исследование природы функциональных групп углей выполнено методом ИК-спектроскопии на примере угля Кайеркана и свидетельствует о наличие в структуре угля карбоксильных и фенольных оксигрупп, что может обусловливать взаимодействие осмия(VIII) с сорбционными центрами угля по механизму комплексообразования после восстановления осмия. Определение содержаний осмия в углях проведено в соответствии с разработанной нами схемой включающей три последовательных, согласующихся между собой этапа: автоклавное разложение проб; диффузионное концентрирование осмия и кинетическое определение элемента. Схема позволяет определять осмий в геологических объектах на уровне 10^{-4} – 10^{-7} масс.%.

Исследования, проведенные на примере 13 образцов углей, отобранных с поверхности (непосредственно с поверхности и с глубины 20-40 см) в районе Красных камней (15 км от НГМК), угольного карьера Кайеркан, горы Шмидтиха (1-3 км от НГМК) и по течению р.Листвянки (около 20 км от НГМК) показали значительные содержания осмия во всех пробах (кроме одной) в интервале концентраций от $9{,}2\cdot10^{-6}$ до $2{,}4\cdot10^{-5}$ масс.%.

Таким образом, на территории вокруг НГМК, по-видимому, необходимы более обширные экологические исследования. Индикаторами загрязнения помимо углей могут служить высокоцветные воды, содержащие фульво- и гуминовые кислоты и также взаимодействующие с осмием по механизму комплексообразования.

9C11

УМЕНЬШЕНИЕ ПОТЕРЬ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ШЛАКАХ ПРОБИРНОЙ ПЛАВКИ

В.А. Воропаев, Ф.А. Чмиленко

Днепропетровский национальный университет, химический факультет 49050 Днепропетровск, ул. Научная 13, Украина

Благородные металлы (БМ) в минеральном сырье часто определяют гибридным методом, включающим пробирную плавку на стадии пробоподготовки. Ранее мы показали, что применение ультразвука (УЗ) на стадии пробирной плавки на Pb-коллектор позволило снизить температуру процесса до 950-1000° С, при этом время плавки уменьшается в 3-4 раза и увеличивается степень извлечения Au, Ag, Pd, Pt по сравнению с обычной плавкой. Кроме этого, при плавке под действием УЗ нет необходимости в тщательном подборе шихты для каждого типа образцов.

Экспериментально показано, что потери БМ при плавке на Pb минимальны в отсутствие в применяемой шихте SiO_2. В таких шлаках теряется 1-2 % Au и Ag, около 6 % Pd и Pt. Потери БМ увеличиваются с увеличением содержания SiO_2 в шихте и при его содержании 20 % составляют для Au и Ag 6-11 %, а для Pd и Pt доходят до 18-19 %. Причем, если потери Au и Ag мало зависят от кислотно-

сти расплава, то потери Pd и Pt увеличиваются при переходе от слабоосновных к кислым шлакам. Потери БМ в шлаках плавки можно объяснить исходя из строения шлакового расплава, в котором образуются дискретные группировки атомов, состоящие из фрагментов полимерных сеток силикатов, боратов и т.п. Если частица благородного металла попадает внутрь такой группировки, то затрудняется диффузия частиц БМ и вероятность контакта с коллектором будет очень мала.

При плавке на Sn потери БМ в шлаках достигают 10-15 %, а при использовании никелевого штейна потери БМ не превышают 4 %.

Применение УЗ позволяет снизить потери Au, Ag, Pd и Pt до 1-2 % независимо от содержания SiO_2 в шихте, кислотности образующегося шлака и применяемого коллектора. Механизм воздействия ультразвука складывается из эффектов кавитационного разрушения твердых тел, поверхностных пленок и фрагментов полимерных сеток силикатов, боратов и т.п. ; интенсивного перемешивания шлака под действием акустических течений и ускоренного массопереноса частиц благородных металлов во внутрь массы коллектора.

Особенно эффективно воздействие УЗ при микропробирной плавке при использовании навесок до 6 г.

9С12

ГИГРОСКОПИЧНОСТЬ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ ОКЕАНИЧЕСКИХ РУД И МЕТОДЫ ЕЕ ИЗУЧЕНИЯ

И.Г. Луговская, Ф.И. Отрубянников, Р.В. Голева

Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского, 119017 Москва, Ста-ромонетный пер., 31.Факс (095) 959 34 47, atcvims@aha.ru

Железо-марганцевые океанические руды представляют интерес как комплексное промышленное сырье, содержащее наряду с марганцем такие полезные компоненты как кобальт, никель, медь, а также в качестве попутных молибден, редкоземельные элементы. Однако процесс транспортировки, хранения, исследования вещественного состава и переработки железо-марганцевых океанических руд связан с определенными трудностями и в частности с высокой гигроскопичностью данного вида сырья.

Ранее отмечалось, что в добытых со дна океана железо-марганцевых рудах следует различать несколько форм закрепления воды: морская вода – механически захватываемая при добыче, гигроскопическая вода в крупных порах, гигроскопическая вода в тонких капиллярах и кристаллизационная вода. Содержание влаги может колебаться в зависимости от длительности и условий хранения сырья, затрудняя пересчеты химических анализов и сопоставления их, поэтому определение качественных и количественных характеристик воды, а также связи их с минеральным и химическим составом данного вида сырья представляется достаточно актуальной задачей.

Определение гигроскопической воды проводили на анализаторе влажности МА-30 (фирма “Sartorius”, Германия). Постоянный вес при сушке образцов достигался за 20-90 мин. Температура сушки – 110° С. Потеря веса для различных образцов составляла от 9 до 20% масс.

Общую характеристику потери воды исследовали с использованием комплексного термического анализа на термоанализаторе марки Q-1500 (фирма МОМ, Венгрия) как для исходных образцов, так и для образцов высушенных до постоянного веса при 110° С. Температура нагрева составляла 1000° С.

Установлено, что по типу кривых нагревания исследованные образцы близки между собой и характеризуются интенсивными эндотермическими эффектами в области температур 50-400° С, а также общей потерей веса в процессе нагревания – 30%. Потеря веса для образцов высушенных при 110° С не превышала 20%, что подтверждало потерю гигроскопической воды в процессе сушки.

9С13

ИНДИВИДУАЛЬНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИТТРИЯ ПОЛИСТИРОЛ-2-ОКСИ-АЗО-2′-ОКСИ, 5′-НИТРО, 3′-СУЛЬФОБЕНЗОЛОМ В АНАЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Э.Р. Оскотская*, Н.Н. Басаргин**, О.Е. Симакова*, Ю.Г. Розовский**

** Орловский государственный университет, Россия, 302015 Орел, ул. Комсомольская,95*

*** Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 109017, Москва, пер. Старомонетный, 35*

Значительно снизить предел обнаружения и устранить влияние основы при определении иттрия в объектах сложного состава позволяет использование для предварительного концентрирования микроэлемента полимерных хелатообразующих сорбентов.

Проведено систематическое исследование физико-химических и аналитических свойств нового класса моно- и дизамещенных полимерных сорбентов на основе полистирола с о,о′-диокси-азо-функциональной аналитической группировкой и заместителями – -H, -SO_3H, -NO_2, -Cl, синтезированных в ИГЕМ РАН, и их хелатов с Y.

Установлено, что количественная сорбция Y (R = 98-100%) наблюдается при постоянном перемешивании в течение 20-35 минут при t = 20 ± 2 ^{0}C в интервале pH 1,7-5,0, емкость сорбента (СЕС) находится в интервале 5,0-6,2 мг Y/г сорбента.

На основе полученных результатов исследований разработан и апробирован на реальных объектах новый эффективный комплексный метод предварительного индивидуального концентрирования Y в анализе минеральных объектов полимерным хелатообразующим сорбентом полистирол-2-окси-азо-2′-окси, 5′-нитро, 3′-сульфобензолом с последующим спектрофотометрическим определением элемента в элюате. Установлены условия десорбции элемента минеральными кислотами и влияние матричных элементов. Метод характеризуется экспрессностью, избирательностью, низкими пределами обнаружения и высокой воспроизводимостью результатов. Относительное стандартное отклонение составляет s_r=0,02–0,05 при содержании определяемых элементов на уровне 10^{-2}–10^{-4}%. Правильность методики подтверждается анализом стандартных образцов и методом добавок. Способ апробирован и внедрен в практику, что подтверждено актами внедрения.

Секция 10.
Анализ нефти и нефтепродуктов

Устные доклады

10У1

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Г.Г. Глухов, В.Г. Меркулов

ГНУ «НИИ ЯФ при ТПУ», 634050, г. Томск, пр. Ленина 2-а. vva@npi.tpu.ru

В 1984 году авторским коллективом в составе которого был один из авторов настоящего сообщения опубликована книга [1], где достаточно много внимания уделено обсуждению методов аналитического контроля содержания неуглеводородных примесей в нефти и нефтепродуктах. Убедительно показано, что ядерно-физические методы анализа, в частности нейтронно-активационный метод, является в ряде случаев самодостаточными для изучения состава и распределения по фракциям нефти, в нефтепродуктах металлов, серы, хлора и т.д.

С того времени на базе ИЯР НИИ ЯФ при ТПУ работы по анализу нефти практически не прекращались. Вместе с тем вовлечение в добычу и переработку тяжелых нефтей, решения задач комплексной переработки серы и рационального использования всех ценных компонентов нефти требовало и требует постоянного совершенствования методик анализа.

В докладе приведены результаты работ по повышению чувствительности определения в нефтепродуктах серы и хлора, что связано с ужесточением требований к нефтепродуктам по содержанию данных компонентов. Показано, что при определении хлора правильность результатов анализа охватывает материал упаковки, это является следствием процессов выщелачивания хлора из полимерных материалов (содержание хлора достигает 100-200 ppm), а также попадания радиоаналитического изотопа хлор-37 в пробу из материала упаковки за счет ядер отдачи. Использование кварцевых ампул позволяет избежать указанных погрешностей. Для определения сульфидной и меркаптановой серы в нефтепродуктах нами предложен радиоиндикаторный метод, основанный на способности данных соединений экстрагировать некоторые материалы. Предел обнаружения составил 0,01 ppm для хлора, и 1 ppm для серы.

1. Новые нефти Казахстана и их использование: Металлы в нефтях / Надиров Н.К. , Котова А. В., Камьянов В.Ф. , Глухов Г.Г. и др. – Алма-Ата: Наука, 1984.- 448 с.

10У2

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К АНАЛИЗУ ПРИРОДНЫХ И ПОПУТНЫХ ГАЗОВ

Е.В. Жмаева, В.В. Хасыкова, Т.В. Арбузова, Т.А. Марютина

Центр исследований и разработок ЮКОС, 119333, Москва, Ленинский пр., 55/1, стр.2

Активный рост капиталовложений в газотранспортные и газораспределительные системы, наблюдающийся в последнее время, предъявляет повышенные требования к качеству транспортируемого газа. Именно поэтому в аналитической лаборатории ООО «ЦИР ЮКОС» огромное внимание уделяется контролю качества природных газов и созданию системы, обеспечивающей единство измерений состава газов и расчета их теплофизических свойств, а также разработке путей унификации международных (UOP, ASTM, IP, ISO) и Российских (ГОСТ, ОСТ, ТУ) стандартов, регламентирующих качество газа.

В лаборатории разработан эффективный метод контроля компонентного состава природного и попутного газов путем гармонизации UOP 539 и ГОСТ 23781, наиболее часто применяемых для контроля состава различных газов за рубежом и в России, соответственно. Анализ по UOP 539 проводился в России впервые. Для этого использовалась новейшая система - RGA (refinery gas analyzer) - трехканальный газовый хроматограф с одним ПИД (пламенно-ионизационный детектор) и двумя катарометрами. Анализ по ГОСТ проводился на ЛХМ-4 –двухканальном газовом хроматографе с катарометром в качестве детектора. Предложена унифицированная процедура расчета состава газовых проб, анализируемых как по ГОСТ, так и по UOP. Метод апробирован на образцах попутных газов, добываемых с фонтанных скважин Восточно-Сибирских нефтегазовых месторождений (Эвенкия), а также на газах с газовых месторождений республики Саха.

Особые требования предъявляются к анализу газов, содержащих сероводород, метил- и этил меркаптаны в количествах от 1 ppm и ниже. Адаптация стандартного метода определения сероводорода, метил- и этил меркаптанов в нефти и нефтепродуктах (ГОСТ

50802) к современнейшей газохроматографической системе с ПФПД (пульсирующий пламенно-фотометрический детектор) позволила увеличить чувствительность определения серосодержащих соединений как в жидких, так и в газовых пробах (для сероводорода $c_н$ = 0.001 ppm).

10У3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ В НЕФТЯХ ВОСТОКА РОССИИ МЕТОДОМ ИСП-МС

Ю.М. Малых, Т.А. Ясныгина, С.В. Рассказов, С.П. Примина

*Институт земной коры СО РАН, 664033, ул. Лермонтова, 128, rassk@crust.irk.ru, *Иркутский государственный университет, 664003, ул. К. Маркса, 1 dean@geo.isu.ru*

Определения концентраций редких земель (РЗЭ) и других металлов в нефтях проводится для решения вопроса об источнике их образования и решения экологических задач по идентификации источников загрязнения нефтью окружающей среды посредством сопоставления содержаний металлов-индикаторов между пробами исходной нефти и нефти – загрязнителя. Кроме того, присутствие тяжелых металлов в нефти усиливает коррозию аппаратуры и ведет к отравлению катализаторов в нефтехимическом производстве, что ухудшает товарное качество углеводородного сырья.

Масс-спектрометрическим методом с индуктивно-связанной плазмой анализировались пробы нефти из месторождений Западно-Сибирской низменности, Сибирской платформы и шельфа о. Сахалин. Органическая матрица разлагалась кислотным и термическим озолением (концентрированной HNO_3 при температуре 150 ^{0}C и отжигом в муфельной печи с увеличением температуры от 200 до 400 ^{0}C). Осадок растворялся в 2-% HNO_3. Измерения проводились на масс-спектрометре VG Plazma Quad PQ 2+.

При отсутствии стандартных образцов нефти количественный анализ проводился двумя методами: способом добавок и по стандартным геологическим образцам BIR-1, BHVO-1, BCR-2. Добавки различных концентраций, включающие в себя практически все металлы периодической системы, кроме платиноидов, Sn и Hf, готовились разбавлением стандартных многоэлементных растворов фирмы «Spex». При одинаковом разбавлении растворов проб нефти и стандартных образцов результаты, полученные двумя способами, показали сопоставимые значения концентраций элементов. Диапазон концентраций металлов в пересчете на нефть в пробах из различных месторождений составляет (в масс. %): для Ni - 10^{-4}-10^{-6}; Ti, V, Zn, Cu, Ba – 10^{-5}-10^{-6}; Sr - 10^{-6}; Co - 10^{-5}-10^{-7}; Cr, Ga, Pb – 10^{-6}-10^{-7}; Rb - 10^{-7}; Sn - 10^{-7}-10^{-8}; Nb и РЗЭ - 10^{-7}-10^{-9}; Mo, Cs, W - 10^{-8}; Hf, Ta - 10^{-8}-10^{-10}.

Работа выполнялась по программе «Интеграция науки и высшего образования России на 2002-2006 годы».

10У4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛНОГО СОСТАВА НЕСТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

С.А. Арыстанбекова

ООО "ВНИИГАЗ", 142717 Московская область, Ленинский район, пос. Развилка, S_Arystanbekova@vniigaz.gazprom.ru

Газовый конденсат – второй по значимости продукт, получаемый при разработке газоконденсатных месторождений. На установках подготовки газа к транспорту происходит первичное разделение пластовой газоконденсатной смеси на газ и нестабильный газовый конденсат (НГК).

Основу НГК составляют жидкие и легкие углеводороды. Кроме этого, НГК может содержать значительные количества высококипящих углеводородов (до C_{44}), сероводород (до 25% масс.) и меркаптаны, неорганические газы (N_2, H_2, He, CO_2), метанол и некоторые другие соединения. В настоящее время в ОАО «Газпром» отсутствует единый документ, определяющий качество НГК и методы его анализа.

Существующие методики измерения компонентного состава НГК позволяют определять в виде индивидуальных соединений только углеводороды C_1-C_6. Остальные углеводородные компоненты представляют в виде псевдосоединения C_{7+}, содержание которых, как правило, составляет более 60% масс. Очевидно, что детальное определение состава углеводородов C_{7+} в НГК позволит существенно повысить качество его переработки.

В ООО «ВНИИГАЗ» разработаны методики определения метанола в НГК методом парофазной газовой хроматографии. Для определения углеводородов от C_7 до C_{44} в НГК использовали капиллярную газовую хроматографию. Сочетание разработанных в ООО «ВНИИГАЗ» и описанных в литературе подходов позволяет создать комплекс методик полного анализа НГК, отвечающий современным требованиям, и разработать соответствующий отраслевой НТД.

10У5

КОМПЬЮТЕРНАЯ ИК-СПЕКТРОМЕТРИЯ КАК СПОСОБ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО АНАЛИЗА БЕНЗИНОВ

Е.В. Коптева*, В.В. Троицкий*,
В.И. Вершинин**

**ОАО "Сибнефть-ОНПЗ", 644040, Омск, пр.Губкина,1. ЛТК;*
***Омский государственный университет; 644077,Омск, пр.Мира,55а; vershin@univer.omsk.su*

Для структурно-группового анализа (СГА) бензинов обычно используют газожидкостную хроматографию (ГЖХ), при этом ведут идентификацию индивидуальных углеводородов. Соответствующие методики информативны, точны, но относительно длительны и требуют высококвалифицированных кадров, что затрудняет ходовой контроль технологических процессов. Для СГА применима и спектрометрия в ближней ИК-области, но ввиду недостаточной селективности ИК-спектров расчет результатов требует применения алгоритмов многомерного регрессионного анализа, реализуемых на компьютере. Цель работы - создание экспрессных спектрометрических методик СГА бензиновых фракций. Использовали анализатор PIONIR-1024 (Perkin-Elmer) и пакет программ QUANT+. Исходные данные для построения моделей получали методом ГЖХ (ASTM 5134). Обучающие выборки бензинов каждого типа содержали 40–50 проб, их однородность проверялась хемометрически, отбракованы нетипичные пробы, а также образцы, у которых исходные данные содержали ошибки. С применением метода частных наименьших квадратов (алгоритм PLS-1) разработаны две модели (для прямогонных бензинов и бензинов риформинга), связывающие показатели состава с характеристиками спектров в области 800-1080 нм. Регистрация спектра и расчет суммарного содержания углеводородов каждой группы (парафинов, нафтенов и т.п.) по готовой модели идут в автоматическом режиме. Анализ одной пробы занимает до 10 мин.

Расхождения между результатами анализа по разработанным и по стандартным методикам в среднем составляют 2-3% отн., не превышая 7% отн. Невозможно лишь спектрометрическое определение олефинов на уровне <1% абс., в этом случае ИК-спектрометрия ненадежна. По другим показателям расхождения укладываются в нормативы ASTM для сходимости повторных анализов. Разработанные методики применимы для анализа других бензинов, они близки по составу и свойствам к бензинам, по которым составлены исходные обучающие выборки. Проведена метрологическая аттестация и апробация разработанных методик в заводских условиях.

СТЕНДОВЫЕ СООБЩЕНИЯ

10С6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ В НЕФТЕПРОДУКТАХ МЕТОДОМ АЭС-ИСП

А.В. Колодяжный*, Т.Н. Ковальчук**,
В.П. Антонович**, А.В. Ардинцева*

**ОАО «ЛУКОЙЛ-Одесский нефтеперерабатывающий завод» 65041, Одесса, Шкодова гора, 1/1, tardinceva@luk-odnpz.com*
***Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, 65080, Одесса, Люстдорфская дорога, 86, antonovich@te.net.ua*

Для определения серы в нефтепродуктах используют широкий ассортимент методов: титриметрический, микрокулонометрический, рентгенофлуоресцентный (РФА). Перспективным для выполнения таких задач является применение метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Однако вопросы влияния форм серы и природы органических растворителей на результаты определения требуют систематического изучения.

Исследования выполнены на спектрометре Optima 2000 DV (Perkin Elmer) с радиальным и аксиальным обзором плазмы при длинах волн 181,975; 180,669; 182,563 нм. Установлено влияние природы органических растворителей на аналитический сигнал, получен-

ный для растворов элементной серы в н-гексане, н-гептане, изооктане, бензоле, толуоле, ксилоле, керосине. Наиболее высокие и воспроизводимые значения аналитического сигнала получены для растворов серы в более высококипящих ксилоле и керосине. В этих растворителях измерены аналитические сигналы различных соединений серы (сероуглерода, дибутилсульфида, элементной серы, 2-бензоилтиофена и тетратиурамдисульфида). Установлено, что природа химических форм серы (за исключением легколетучего сероуглерода) не оказывает существенного влияния на интенсивность эмиссии.

С использованием растворов элементной серы в керосине методом АЭС-ИСП проведено определение серы в мазуте, нефти, дизельных топливах, керосине и бензине. Полученные результаты сопоставлены с данными РФА и титриметрии. Удовлетворительное согласование результатов различных методов получено для нефти, дизельных топлив и керосина. Для легкокипящих нефтепродуктов (бензин) метод АЭС-ИСП дает заниженные результаты. Полученные результаты указывают на целесообразность изучения влияния форм серы на результаты ее атомно-эмиссионного определения в нефтепродуктах и создания стандартных образцов состава в органических растворителях для метрологического обеспечения метода АЭС-ИСП.

10С7

МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ В ТОВАРНЫХ БЕНЗИНАХ

А.Г. Дедов, Н.Н. Котова, О.В. Кузнецова, Р.Г. Омарова

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, 119991, В-296, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 65; inorchem@gubkin.ru

Экологические и эксплуатационные свойства товарных бензинов обусловлены их компонентным составом и наличием в них различного рода добавок (присадок) , улучшающих качество топлива.

Современные нормативы содержания тяжелых металлов в топливе диктуют необходимость применения селективных методов их определения.

В настоящей работе исследованы товарные бензины на содержание присадок методами фотоколориметрии, рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и хромато-масс-спектрометрии. Фотоколориметрический метод является стандартным методом (ГОСТ 28828) определения свинца в нефтепродуктах.

Для 40% исследованных бензинов оказалось невозможным провести определение содержания свинца стандартным методом, так как на стадии пробоподготовки происходит образование осадков. Результаты определения содержания свинца в бензинах методом РФА показали, что в большинстве случаев свинец отсутствует в бензине, а присутствуют железо и марганец. Указанные металлы могут присутствовать в топливе за счет введения присадок, улучшающих его антидетонационные свойства .

Полученные результаты свидетельствуют о том, что фотоколориметрический метод определения свинца не является избирательным, т.к. на стадии пробоподготовки происходит взаимодействие всех металлов, присутствующих в бензине, с реагентами для определения свинца.

Влияние присутствия железа на результат определения свинца в бензинах изучено в опытах с искусственными смесями, содержащими гептан, октан и железосодержащие присадки.

Установлено, что при отсутствии свинца в смеси с железосодержащей присадкой на стадии пробоподготовки для фотоколориметрического метода наблюдалось образование осадка.

10С8

ОТРАБОТКА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДИК АНАЛИЗА НЕФТЕПРОДУКТОВ

И.В. Кожемякин, Ю.М. Новак

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, 410026, Саратов, ул. Астраханская, 83, корп. 1, лаб. 11. mpiib@mail.ru

Хроматографические методы с успехом применяются в нефтеперерабатывающей промышленности для контроля процессов крекинга и риформинга. Анализ жидких продуктов позволяет в кратчайшие сроки получить наиболее полную картину о качественном и количественном составе нефтепродуктов, их

молекулярной массе, относительной плотности, давлении насыщенных паров, октановом числе по ИМ и ММ и температуре выкипания. По составу технологических газов можно судить о стадиях и направлениях протекающих процессов и оперативно корректировать режимы переработки нефти.

На базе современного хроматографического комплекса «Кристалл 2000М» нами отработаны и усовершенствованы две хроматографические методики по анализу светлых нефтепродуктов и сухого углеводородного газа.

В первом случае хроматограф оснащен капиллярной колонкой HEWLETT PACKARD (HP-1) 50 м., 0,2 мм., (н. ф. диметилполисилоксан). Условия анализа: программируемая температура термостата колонки с тремя изотермами, газ-носитель - гелий, детектор ПИД. Идентификация компонентов осуществляется по логарифмическим индексам удерживания. Расчет концентраций компонентов (вес %, объем %, моли %), и других параметров проводятся с помощью специального программного обеспечения. Созданная нами библиотека компонентов содержит более 400 углеводородов.

Особенностью анализа технологических газов является необходимость использования нескольких типов колонок, так как для определения легких газов (водород, азот, оксид углерода, кислород) применяют молекулярные сита (цеолиты), а углеводородные компоненты можно разделить на сорбентах, обработанных неподвижной фазой и типа Porapak.

Для отработки анализа использовался хроматограф с двумя детекторами по теплопроводности и двумя хроматографическими колонками. Газ-носитель - гелий. Расчет хроматограмм проводился методом внутренней нормализации.

В результате многочисленных экспериментов путем подбора хроматографических режимов и материалов нами успешно отработаны и усовершенствованы методики анализа углеводородов, позволяющие производить оперативный контроль качественного и количественного состава нефтепродуктов.

10С9

ОЦЕНКА ПРЕДСТАВИТЕЛЬНОСТИ ПЛАСТОВЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПРОБ

М.В. Матвеева, И.И. Краснов, В.А. Михеева
Тюменский Государственный Нефтегазовый Университет, 625000 г. Тюмень, ул. Володарского 36

Результаты лабораторных исследований фазовых превращений во многом зависят от представительности поступающих проб пластовых углеводородных смесей.

Герметичность жидкостного контейнера (КЖ), а также то, что углеводородная проба находится в нём в однофазном состоянии проверяется следующим образом. Контейнер устанавливается вертикально, нижний вентиль которого подсоединяем к ручному прессу модели 2250-801 фирмы Chandler Engineering через манифолд. Пресс имеет цифровой манометр, который показывает давление в КЖ.

Основным критерием качества отобранных проб является давление в контейнере. Если температура сепарации ниже температуры в лаборатории, то давление в контейнере выше давления сепарации, в противном случае контейнер можно отбраковывать.

Чтобы убедиться, что углеводородная проба в КЖ находится в однофазном состоянии, ручным прессом, который заполнен вытесняющей жидкостью (водным раствором глицерина), резко повышаем давление в контейнере на 3,0-4,5 МПа. После этого давление не снижается, газовой шапки в контейнере нет. Если после этого давление постепенно снижается на 0,5-1,5 МПа, то в КЖ есть газовая фаза. Тогда увеличиваем давление на 5,0 МПа и поддерживаем его в течение некоторого времени, для растворения свободного газа в жидкой фазе. Газ считаем полностью растворившимся в жидкой фазе, если после повышения давления на 0,5-1,0 МПа (не выше 5,0 МПа), оно остается неизменным.

Для пробы газа сепарации определяется наличие в баллоне жидкой фазы. Баллон с газом сепарации переворачиваем вентилем вниз и открываем. При наличии жидкой фазы в баллоне ее сливают в мерную емкость для последующего анализа.

В том случае если углеводородные пробы представительны, проводят термодинамические исследования на установке фазовых превращений фирмы Chandler Engineering. В

противном случае пробы отбраковывают или заменяют на дублирующие.

10С10

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ И ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗОВ ОБРАЗЦОВ БЕНЗИНА

Е.В. Лобзин*, А.Г. Кузьмин**,
А.В. Кретинина**

** Всесоюзный научно-исследовательский институт по переработке нефти, Москва*
*** Институт аналитического приборостроения РАН, 190103,Санкт-Петербург, Рижский пр., 26, : alexandrakr@mail.ru*

В представленной работе проводился анализ образцов бензина, а так же стандартного образца смеси нефтепродуктов в четыреххлористом углероде ГСО 7248-96 на газовых хроматографах DANI GC 1000 и Купол-55 с пламенно-ионизационными детекторами и на хромато-масс-спектрометре ТХМС, разработанном в Институте аналитического приборостроения РАН.

Сравнение хроматограмм, полученных на хроматографах DANI GC 1000 и Купол-55, по нормированным площадям для 17 выбранных характерных пиков, показаны на рис. 1.

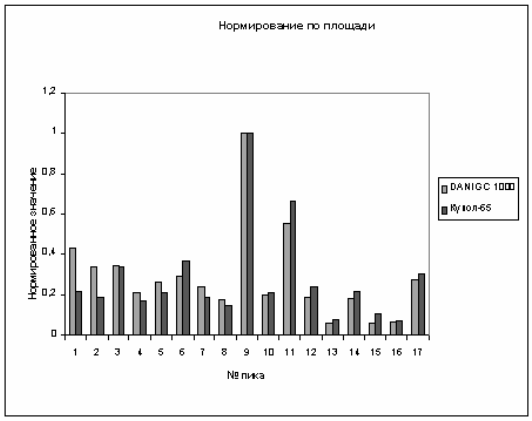


Рис. 1 Сравнение нормированных площадей характерных пиков образца бензина на хроматографах DANI GC 1000 и Купол-55

Время проведения анализа на хроматографе "Купол-55" составляет около 30 мин., тогда как та же процедура на DANI GC 1000 занимает около 1 часа. Проведение анализов тех же образцов бензина на хромато-масс-спектрометре ТХМС позволяет производить идентификацию компонентов исследуемых образцов, а время анализа при этом не превышает 10 минут.

10С11

РАЗРАБОТКА ТЕСТ-МЕТОДА КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА В МОТОРНЫХ ТОПЛИВАХ

А.Г. Дедов, В.В. Некрасова,
Н.Н. Филиппенкова, Л.В. Зрелова, Н.Н. Котова,
С.В. Небога

Российский Государственный Университет им. И.М. Губкина, 119991, Москва, В-296, ГСП-1, Ленинский проспект, 65, com@gubkin.ru.

Разработка методов оперативного контроля качества моторных топлив на содержание металлсодержащих присадок является актуальной задачей

Целью настоящей работы является выбор перспективных реакций для селективного определения металлов в бензинах и разработка тест методов их определения.

В основу разработки тест метода контроля содержания железа в бензинах и дизельных топливах положен принцип хроматографии. Метод реализуется путем пропускания пробы топлива через индикаторную трубку заполненную сорбентом с модифицированной поверхностью в результате чего в трубке образуется зона адсорбции анализируемого компонента пропорциональная его содержанию в образце и отличающаяся по окраске от остального сорбента в трубке.

В качестве предполагаемых сорбентов испытывались силикагели, окись алюминия и цеолиты NaX, NaA.

В качестве предполагаемых модификаторов поверхности использовались вещества, способные образовывать окрашенные соединения с железом. Для получения модифицированных сорбентов оксид алюминия с определенным размером частиц обрабатывался растворами индикаторных соединений с изменением различных параметров системы (температура, время обработки, время сушки, концентрация реагентов, кислотность раствора реагента и т.д.)

На основании полученных данных выбраны реагенты и оптимальные условия получения окрашенных соединений при сорбции железа из растворов бензина модифицированным алюмогелем (содержание железа контролировалось рентгенофлуоресцентным методом).

Полученные данные позволяют коррелировать содержание железа в органической фазе с длиной окрашенной зоны.

10С12

ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕНОСТИ В НЕФТЕПРОДУКТАХ С КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

Л.А. Годон, А.Г. Шматко

ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова». г. Сосновый Бор, Ленинградская обл. Россия, sheriff@ niti.ru

Существующие традиционные методы определения солености водного отстоя или водных вытяжек из анализируемых проб нефтепродуктов требуют проведение трудоемких и длительных операций, связанных с проведением сепарации, экстракции, отстаивания и разделения фаз обратной эмульсии. С целью устранения указанных недостатков предлагается применение проточно-инжекционного метода для определения солесодержания в нефтепродуктах. Метод основан на растворении анализируемой пробы в токопроводящем органическом растворителе ($\chi = 10^{-8} - 10^{-7}$ ом$^{-1}$ см$^{-1}$) с последующим кондуктометрическим измерением электропроводности истинного раствора.

Схема реализации такого способа с использованием базовой модели ионного хроматографа продемонстрирована на примерах определения солености турбинных масел типа Т-46 и Б-3В в диапазоне солености от 50 до 150 мг/дм^3.

Изучено влияние содержания воды в масле без добавок соли, солености проб масла при заданном содержании воды, скорости прокачки органического растворителя через детектор, объема петли-дозатора на амплитуду выходного сигнала кондуктометрического детектора.

Экспериментально исследованы условия приготовления устойчивых обратных эмульсий (масло-вода), используемых в качестве градуировочных смесей при калибровке блока измерения электропроводности.

Оцененное значение случайной ошибки предлагаемого метода в указанном диапазоне солености не превышает ± 25 %.

Предлагаемая схема измерения солености турбинных масел проста, может быть автоматизирована при квазиненепрерывном режиме измерений и с помощью программы «МультиХром» предусматривает на ПЭВМ автоматическую обработку результатов и их архивирование.

10С13

ПРИМЕНЕНИЕ МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ И ВОЛЬФРАМА В НЕФТИ

А.В. Трубачев*, Л.В. Трубачева**

** Институт прикладной механики Уральского отделения РАН,*

*** Удмуртский государственный университет 426067, г.Ижевск, ул.Т. Барамзиной, 34, trub1@udmnet.ru*

Применение минерально-органических растворителей (МОС) с высокой сольватирующей способностью в качестве фоновых электролитов в вольтамперометрии позволяет существенно расширить номенклатуру анализируемых объектов с одновременным улучшением показателей точности и селективности определения. В данном исследовании показана возможность применения МОС на основе ДМС, ДМФ и сульфата для прямого вольтамперометрического определения содержания ванадия и вольфрама в нефтяном сырье. Известно, что содержание ванадия в нефти может изменяться в широком диапазоне концентраций, достигая весьма высоких значений (например, до 800-900 г/т в тяжелых нефтях южнотатарского свода); вольфрам может присутствовать в нефти в существенно меньших количествах, в частности, в виде порфириновых комплексов.

В результате проведенных исследований установлено, что ванадий(IV) и вольфрам(VI) в зависимости от соотношения ДМС, ДМФ и серной кислоты дают на фоне их смесей селективные катодные отклики в области потенциалов от –0,5 до -1,2 В (н.к. э.), при этом линейные зависимости предельных токов от содержаний деполяризаторов в электролите сохраняются в пределах от 2×10^{-5} М до 1×10^{-3} М. Найдено, что анализируемая проба нефти хорошо растворяется в сернокислых МОС, и получаемый рабочий раствор устойчив в течение суток, если он не содержит более 5 об.% водной примеси. Показано, что ионы Fe(III), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Cr(VI), Co(II), Al(III), Ca(II), Mg(II) не оказывают влияния на вольтамперометрическое поведение V(IV) и W(VI), Cu(II) не мешает опреде-

лению при 5-кратных избытках по отношению к W(VI), что позволяет говорить о достаточно высокой его селективности. Для анализа отбирают пробу нефти объемом 2,5 мл и помещают в химический стакан емк. 50 мл., содержащий 12,5 мл смеси ДМС, ДМФ и воды, затем добавляют 5 мл H2SO4 пл. 1,84 г/см^3, тщательно перемешивают и нагревают до 70°С. Раствор охлаждают, количественно переносят в мерную колбу емк. 25 мл и доводят объем до метки ДМС. Аликвоту раствора помещают в электрохимическую ячейку, продувают аргоном в течение 5 минут и ведут съемку вольтамперограммы, измеряя катодные пики W(VI) и V(IV) при –0,74 и –1,05 В соответственно, расчет содержания элементов осуществляют методом добавок.

10С14

ПРИМЕНЕНИЕ КОМБИНАЦИИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ

И.В. Лобачева, А.Л. Лобачев, Е.В. Ревинская

Самарский госуниверситет, 443011,г.Самара, Ак. Павлова, 1, lobachev@ssu.samara.ru

Задача обнаружения следов смазочных масел (СМ) с достаточно высокой степенью надежности может быть решена с использованием ТСХ. Отнесение же подобных материалов к узкой классификационной категории требует сочетания метода ТСХ с другими аналитическими методами.

Нами для групповой идентификации СМ использована комбинация ТСХ с ИК-спектроскопией и спектрофотометрией в видимой области спектра. Спектры снимались на Spekol и Specord M 80. ТСХ проводилась на пластинах Silufol (Чехия), подвижная фаза – гексан.

Изучено 60 образцов товарных СМ, отличающихся не только типом базового масла, но и специфическим набором присадок как отечественных, так и зарубежных производителей (Visco, Esso, Dragon, Castrol, Лукойл, ТНК и др.) . Метод ИКС без детальной расшифровки спектра использовался для получения “отпечатка пальцев” образца, что позволило провести надежную групповую идентификацию. Анализ ИК-спектров СМ внутри выделенных групп позволил выбрать реперные частоты (1466, 1376, 1150, 980, 724, 1540 см $^{-1}$), рассчитать для них отношение амплитуд сигналов, что в свою очередь дало возможность увеличить число идентификационных параметров Полученный набор численных значений использован для индивидуальной идентификации изученных образцов. Разделение базового масла и всевозможных присадок проводили с использованием метода ТСХ. Фракционный состав масла, щелочность и наличие металлсодержащих присадок определяли путем обработки пластин различными проявителями (бромкрезоловый зеленый, дитизон). Спектр поглощения комплекса металлов с дитизоном (470 – 600 нм) в совокупности с “кислотностью” масла также использовали для индивидуальной идентификации образцов в рамках группы.

Полученные результаты позволяют сделать однозначный вывод о том, что использование сочетания описанных малоразрешенных методов дает возможность проводить надежную групповую и индивидуальную идентификацию широкого круга смазочных масел различного типа.

10С15

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ПЛАСТОВЫХ ФЛЮИДОВ

О.В. Бутакова, И.И. Краснов

Тюменский Государственный Нефтегазовый Университет, 625000 г. Тюмень, ул. Володарского 36

Определение плотности при заданной температуре – одно из наиболее распространённых испытаний в процессе изучения состава нефти, газоконденсата и нефтепродуктов.

Один из распространённых методов определения плотности вещества – пикнометрический, он основан на измерении массы вещества помещённого в пикнометр определённого объёма и отнесённой к массе воды, взятой в том же объёме и при той же температуре. Время необходимое на проведение одного эксперимента примерно один час.

Автоматический лабораторный плотномер DE 40 выпускаемый швейцарской фирмой METTLER TOLEDO позволяет получать величину относительной плотности в течение двух минут. Плотномер DE 40 определяет плотность жидкостей и растворов в диапазо-

не от 0 до 3 г/см^3 по колебаниям измерительной трубки.

Благодаря заложенным в память прибора значений плотности воды как функции температуры, плотномер может вычислять относительную плотность: в качестве эталона берётся плотность воды при 4^{0}С (d_4^t), либо при температуре измерения (d_t^t).

Принцип измерения – основан на определении периода колебаний стеклянной U-образной трубки определенного объема, вызываемых электромагнитным генератором.

Для исключения влияния температуры на результаты измерений трубка термостатирована. Калибровка плотномера производится по результатам измерений периода колебаний измерительной трубки на двух стандартных веществах. Результаты калибровки сохраняются в памяти прибора до следующей калибровки.

Таким образом, определение плотности на автоматическом плотномере значительно снижает время одного измерения, позволяет производить замеры в температурном интервале от +4 до +90^{0}С, переходя в новый температурный режим за считанные минуты.

10С16

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПЛАСТОВЫХ ФЛЮИДОВ

О.В. Бутакова, Н.Н. Дричиц, И.И. Краснов

Тюменский Государственный Нефтегазовый Университет, 625000 г. Тюмень, ул. Володарского 36

Молекулярная масса является одной из основных физико-химических характеристик пластовых углеводородов. Полученными результатами пользуются для вычисления других физико-химических свойств и при технологических расчетах аппаратуры.

Молекулярную массу чаще всего устанавливают криоскопическим методом, который основан на определении температуры замерзания чистого растворителя, а затем растворителя с добавлением исследуемого вещества. При определении используют прибор Бекмана или широкодиапазонный криоскоп CRYETTE WR американского производства. Криоскоп включает в себя четыре блока: холодильник, электромешалка, контрольно-измерительная панель и верхняя крышка с головкой. До начала исследования проводят настройку прибора в два этапа:

1. Установка нулевой точки по чистому растворителю;
2. Установка нулевой точки по чистому растворителю. Проверку установленной точки уклона проводят на контрольном образце данного углеводорода и на образце другого углеводорода с известной молекулярной массой.

После выполнения процедуры настройки прибора выполняют измерения.

Преимущества данного прибора заключается в более высокой точности и малой навески анализируемого вещества.

Уровень точности криоскопа CRYETTE WR составляет ± (2-5) миллиградуса Цельсия для 1SD. Таким образом, средняя молекулярная масса может определяться с точностью примерно до 1% для 0,1-0,2 мольных растворов.

Таким образом в настоящее время для определения молекулярной массы пластовых флюидов получил распространение широкодиапазонный криоскоп CRYETTE WR производства США.

10С17

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛНОГО СОСТАВА СЖИЖЕННЫХ ГАЗОВ

С.А. Арыстанбекова , А.В. Мамаев, А.Е. Скрябина

ООО “ВНИИГАЗ”, 142717 Московская область, Ленинский район, пос. Развилка, S_Arystanbekova@vniigaz.gazprom.ru

Сжиженные углеводородные газы (СГ) являются вторым по объему производства товарным продуктом газовой отрасли (порядка 2 млн. т в год).

Основными показателями качества СГ является углеводородный состав (в том числе содержание непредельных углеводородов), давление насыщенных паров, нелетучий остаток и содержание сернистых соединений.

Хотя метанол не оказывает негативного влияния на качество топлива, в настоящее время он учитывается в показателе «нелетучий остаток» вместе с водой. При использовании СГ в качестве сырья отдельных нефтехимических производств, наличие в нем метанола (а также непредельных углеводоро-

дов) может приводить к ускоренному отравлению катализаторов. Кроме этого, непредельные углеводороды увеличивают сажеобразование, что приводит к ускоренному износу автомобильных двигателей. Однако методы анализа СГ, приведенные в действующих ГОСТах, характеризуются недостаточно высокой точностью определения метанола и непредельных углеводородов.

Важным показателем качества СГ является также нелетучий остаток, содержание которого не должно превышать 0,7-1,6 % масс. для различных марок СГ. При использовании действующей методики определения этого показателя в его состав входит вода, метанол, пентаны и более тяжелые углеводороды, а также примеси неорганических соединений (галогениды, металлы и др.). Как видно из приведенного перечня, эти компоненты нелетучего остатка зачастую обладают прямо противоположными свойствами (негорючая и нетоксичная вода и горючий токсичный метанол). Поэтому на повестке дня стоит задача определения если не всех, то основных компонентов нелетучего остатка по отдельности, как это принято в мировой практике.

В докладе рассмотрены разработанные в ООО «ВНИИГАЗ» газохроматографические методики определения детального углеводородного состава СГ и содержания в них метанола, отвечающие современным требованиям.

10С18

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ

М.В. Матвеева, И.И. Краснов

Тюменский Государственный Нефтегазовый Университет, 625000 г. Тюмень, ул. Володарского 36

Моделирование термодинамических исследований пластовых углеводородных систем проводят на установках фазового равновесия отечественного производства модели УГК-3 и УФР (установки фазового равновесия) и зарубежного производства: Франции Vinci Technologies, США – Chandler Engineering и Temco Inc.

Такие исследования проводятся с целью определения фазового поведения пластовой смеси при изотермическом процессе снижается давление от пластового до атмосферного, определяется давление начала и максимальной конденсации пластовых углеводородных систем и распределение баланса флюида в залежи.

Физическое моделирование залежи производится в рекомбинационной ячейке высокого давления (PVT-соотношений) проб сырого конденсата и газа сепарации, отобранных на промысле. На основании данных хроматографического анализа компонентного состава газа сепарации рассчитываются критические параметры (критическая температура и критическое давление) этого газа.

При проведении дифференциальной конденсации, отбирается газовая фаза на каждой ступени снижения давления, через сепаратор. Объем ячейки при этом остается постоянным. Количество отобранного газа замеряется при помощи газометра, при атмосферных условиях. Отобранный газ подлежит дальнейшему исследованию. Определяется его компонентный состав, рассчитывается плотность и молекулярный вес.

Отбор газа проводится через сепаратор где он охлаждается, в результате этого из газа выделяется конденсат. Конденсат из сепаратора исследуется. Определяется плотность и его состав.

После завершении исследования в термостатируемой ячейке фазовых превращений остается флюид, его объем замеряется. Ячейку охлаждают до стандартных условий и фиксируют изменение объема флюида, необходимо для расчета коэффициента усадки, и определяется плотность этого остатка.

10С19

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВОКУПНОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ В ИДЕНТИФИКАЦИИ НЕФТЕЙ ПОВОЛЖЬЯ

А.Л. Лобачев, И.В. Лобачева, Е.В. Ревинская

Самарский государственный университет, 443001 г Самара, ул. Академика Павлова, 1, lobachev@ssu.samara.ru

Увеличение объемов «криминальной» нефти, добытой из незарегистрированных скважин и реализуемой под видом продукта легальных месторождений, а также участившиеся случаи розлива нефти в водоемы и почву, ведущие к загрязнению окружающей среды, требуют разработки методов надежной идентификации нефти.

Нами предлагается для проведения идентификации нефти использовать, с одной стороны, стандартный набор величин физико-химических параметров нефти, расширенный результатами определений содержания асфальтенов и парафинов, с другой стороны использовать результаты, полученные на капиллярной колонке газового хроматографа методом имитированной дистилляции (МИД):

1. По виду хроматограммы углеводородов нефти, которая имеет характерный «горб» из неразделенных компонентов в разных частях хроматограммы; сплошную линейку пиков н-аканов, образующих плавное распределение, с одним или несколькими максимумами и т.д. Эти “постоянные” фрагменты хроматограмм сильно варьируются в нефтях различного происхождения.

2. По характеристикам кривых истинных температур кипения, которые также сугубо индивидуальны для каждого образца нефти.

Анализ возможностей использования совокупности величин физико-химических параметров показывает, что случаи их полного совпадения для нефтей различного происхождения практически отсутствуют. Нефть, отобранная с определенного месторождения, обладает строго индивидуальным набором таких величин, как удельный вес, кинематическая вязкость, содержание серы, ванадия, асфальтенов, смол, парафинов, температура плавления парафинов, температура застывания нефти,оптическая плотность и т.д.

На примере 28 образцов нефтей Поволжского региона показана возможность проведения надежной идентификации нефтей с использованием комплексного подхода, включающего анализ результатов МИД и совокупность величин стандартного набора физико-химических параметров.

10С20

ОПТИМИЗАЦИЯ НАБОРА ИДЕНТИФИКАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ В АНАЛИЗЕ ТОВАРНЫХ БЕНЗИНОВ

П.В. Павлов, А.Л. Лобачев

Самарский государственный университет, 443011, Самара, Академика Павлова, 1, lobachev@ssu.samara.ru

В последние годы на территории Самарской области зарегистрированы десятки случаев аварийных разливов топлива при его транспортировке, что наносит большой урон окружающей среде и усложняет экологическую ситуацию в целом. Установить принадлежность (происхождение) топлива чаще всего не удается.

Нами предпринята попытка на основании интегральной совокупности аналитических сигналов, полученных методом ГЖХ без проведения детального качественного и количественного анализа образцов, составить “портреты” товарных бензинов компаний – производителей и продавцов автомобильного топлива в Самарском регионе.

В интегральную совокупность аналитических сигналов входит общий вид хроматограмм (положение и число пиков) и отношения высот и площадей пиков, что позволяет существенно повысить информативность результатов эксперимента. Использование такой совокупности как основы для идентификации нефтепродуктов не требует наличия чистых углеводородов – стандартов, отпадает необходимость качественного и количественного определения состава бензина. Анализ 28 образцов товарных бензинов проводили на насадочных колонках с неподвижными фазами различной полярности (трис-β, ПЭГ 20М, ПМС-1000). Предполагалось, что даже при достаточно высоких погрешностях определения каждого из идентификационных параметров бензина в отдельности, за счет увеличения числа сигналов и их широкого варьирования для одного образца на неподвижных фазах различной природы удастся провести более надежную идентификацию, чем при использовании, например, хроматографии высокого разрешения и последующего детального определения покомпонентного состава образца.

Установлено, что для каждого исследованного образца можно выделить набор индивидуальных хроматографических характеристик, а также совокупности параметров, присущих

группам бензинов разных марок (А-76, А-92 и АИ-95). Данные характеристики положены в основу идентификации бензинов как при их разливах, так и при установлении подлинности бензина той или иной марки.

10С21

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ОЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С.В. Усова* , А.В. Королев**,
О.Ф. Маликов*

** Омский государственный университет, 644077 Омск, пр. Мира, 55а*
*** ОАО "Сибнефть - ОНПЗ", 644040 Омск, пр.Губкина,1. ЛПК*

В нефтехимической промышленности проблема очистки углеводородных газов от сернистых соединений весьма актуальна, особенно в связи с возрастающими в настоящее время экологическими и технологическими требованиями. При щелочной очистке сернистые соединения избирательно извлекаются из газовой фазы, но требуется менять поглотительные щелочные растворы по мере их отработки. Известные методики титриметрического анализа щелочных растворов, содержащих смесь сернистых соединений и продуктов их взаимодействия с поглотителем, не позволяют правильно определять момент необходимости замены раствора. Это может приводить к пропуску сернистых соединений, ухудшающих качество углеводородных газов. Нами изучен состав отработанных поглотительных растворов и на этой основе предложена методика их экспрессного анализа. Она позволяет учитывать возможные процессы, происходящие при очистке углеводородных газов, содержащих различные примеси кислотного характера (не только сернистые).

Методика основана на последовательном потенциометрическом титровании растворов с соответствующими индикаторными электродами, причем массовые доли сильных и слабых оснований определяются путем кислотно-основного, а массовые доли сульфидной и меркаптидной серы - путем осадительного титрования. Выявлены оптимальные условия проведения анализа. Сопоставлены способы и результаты аналитического контроля состава поглотительных растворов по разным методикам. Проведена полная метрологическая аттестация предложенной методики в условиях внутрилабораторной прецизионности с использованием алгоритмов ГОСТ Р ИСО 5725. Разработаны рекомендации по применению данной методики для определения состава различных поглотительных растворов. Внедрение новой методики позволило снизить опасность выброса токсичных сернистых соединений в окружающую среду и способствовало оптимизации технологических процессов на предприятии.

10С22

ОПТИЧЕСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ АНАЛИЗА СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИРОДНОМ ГАЗЕ

Э.И. Соборовер, А.В. Царапкин

НИИ химии Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, ГСП-43, пр. Гагарина, 23, корп.5, sobor@ichem.unn.runnet.ru

Природный газ, газы газоконденсатных месторождений и попутные нефтяные газы содержат сероводород (H_2S), который вызывает сильную коррозию трубопроводов и арматуры. Остаточное содержание H_2S в природном газе после очистки не должно превышать нормативного значения 20 мг/м^3. Пары природных и сжиженных газов бесцветны и не имеют запаха, что затрудняет обнаружение газа в случае утечки. Для придания специфического запаха в природный газ добавляют сильно пахнущие вещества – одоранты. В России в качестве одоранта используется этилмеркаптан (ЭМК). В процессе одоризации необходимо анализировать концентрацию ЭМК в природном газе; нормативное значение составляет 16 мг/м^3.

Задачи анализа H_2S и ЭМК в природном газе могут решаться с помощью традиционных и сенсорных методов анализа. Традиционные методы обладают общими недостатками – отсутствие оперативности анализа и невозможность включения их в автоматизированную систему. Недостатками применяемых сенсоров являются низкая избирательность и постепенная деградация сенсорных характеристик, поэтому задача разработки сенсоров серосодержащих соединений остается актуальной до последнего времени.

В последние несколько лет в НИИ Химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского разрабатываются аналитические реагенты на основе функциональных полимеров и органических металлокомплексных соединений для оптических сенсоров H_2S и ЭМК соответственно.

В данной работе исследовано влияние H_2S и ЭМК на спектральные характеристики тонких менее 1 мкм пленок функциональных полимеров и металлокомплексов. Получены сенсорные характеристики пленок нескольких классов функциональных полимеров и металлокомплексов. По результатам исследований выбраны реагенты с наилучшими характеристиками. На основе выбранных реагентов разработаны оптические химические сенсоры H_2S многократного действия и ЭМК однократного действия.

10C23

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ(V) В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

Р.А. Алиева, Г.Г. Аббасзаде, Ф.М. Чырагов

Бакинский Государственный Университет, химический факультет, 370073 Баку, ул. З.Халилова, д. 23, gulcin@mail.ru

В последнее время вопрос экологической чистоты окружающей среды и ее загрязнения химическими отходами является одной из глобальных проблем. Поэтому большое внимание уделяется анализу объектов окружающей среды и определению содержания в них химических веществ. С этой точке зрения разработка чувствительных и избирательных методик для спектрофотометрического исследования комплекса ванадия(V) с азо-соединениями, синтезированными на основе пирогаллола, изучение его физико-химических свойств, определение ванадия(V) в различных сложных объектах представляет теоретический и практический интерес.

В настоящей работе на основе пирогаллола синтезирован 2,3,4-триоксифенилазо-5'-сульфонафтолин (R_1). Для определения константы диссоциации реагента использовали pH-метрическое титрование в водной среде. Рассчитанная, константа диссоциации реагента pK_1=6,24±0,04; pK_2=7,45±0,02; pK_3=8,63±0,01. Изучение зависимости комплексообразования от pH показало, что выход комплекса ванадий(V)-R максимален при pH 5, (λ_{max} =437 нм), и реагента при pH 5, λ_{max}=376 нм. Соотношение реагирующих компонентов в комплексе установлено методами относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и изомолярных серий ванадий:R=1:2. Молярный коэффициент поглощения комплекса вычислены из кривых насыщения ε=15000. Установлены интервалы концентраций, где соблюдается закон Бера. Это 0,10-2,04 мкг/мл ванадия(V). Спектрофотометрическим методом определена константа устойчивости комплекса ванадий(V)-R при отношении ванадий:R=1:1, lgK_1=4,92±0,16 (доверительный интервал для n=4, P=0,95). Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование. Высокая избирательность позволило определить ванадия в указанных объектах непосредственно в аликвоте после растворения образцов. Установлено, что содержание ванадия(V) составляет в нефтяных шлаках 0,0031%, s_r=0,034; а в почве 0,0125%, s_r =0,023.

10C24

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ И МАТЕРИАЛОВ ПРИ ДОБЫЧЕ, ТРАНСПОРТИРОВКЕ И ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТИ

Е.Н. Майорова, Ю.С. Крекнин, А.В. Григорьев

ООО «НПО «Спектрон», 190031,С-Петербург, Горохо-вая, 49 «А», to@spectron.ru

Для оценки качества нефти и получаемых из неё нефтепродуктов необходимо быстро определять содержание ряда элементов, таких как сера, хлор и некоторые металлы, наличие которых может привести к «отравлению» катализаторов, используемых в технологическом процессе переработки нефти.

Трибодиагностика перекачивающей аппаратуры, необходимая для поддержания её работоспособности, в значительной степени основана на анализе смазывающих масел на элементы, входящие в состав конструкционных материалов трущихся узлов.

Для решения перечисленных аналитических задач разработан и утверждён в Госстандарте РФ пакет методик, реализуемых на рентгеновских флуоресцентных спектрометрах серии «СПЕКТРОСКАН МАКС».

Предложены экспрессные методы определения серы в нефти и нефтепродуктах от 3 млн-1 до 5 %, металлов в нефти и нефтепродуктах от 1 – 2 млн-1 до 900 млн-1, состава катализаторов (чистых и загрязненных), состава коррозионных отложений, основных элементов в маслах и присадках и продуктов износа двигателей перекачивающих установок.

Предусмотрена минимальная подготовка проб. Время определения варьируется от 3 минут (для определения одного элемента) до 10 - 15 минут (для определения восьми элементов в одной пробе).

Градуирование прибора для различных методик осуществляется либо по стандартным образцам – государственным или стандартным образцам предприятия, либо по искусственным образцам.

Методики определения аттестованы по ГОСТ 5725 –2002, определены нормативы повторяемости и точности.

10С25

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МАТРИЦЫ МАСС–ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ

А.А. Киселев

Воронежская государственная технологическая академия, Россия 394000 Воронеж, пр. Революции, 19;
anton_kiselev_77@mail.ru

В связи с удорожанием топлива и повышением требований к защите окружающей среды от загрязнений актуальность приобретает идентификация жидких углеводородных топлив. Предложен новый способ идентификации жидких углеводородных топлив. Для каждого вида топлива по данным, полученным с применением матрицы масс–чувствительных сенсоров, строили диаграмму «запаха».

Идентификацию проводили визуально сравнением полученных диаграмм с диаграммами эталонных образцов различных марок бензинов. В отличие от традиционных способов идентификации, основанных на применении масс–спектров, индексов удерживания, ИК–спектров с преобразованием Фурье, УФ – спектров в ВЭЖХ, предлагаемый способ позволяет быстро и надежно идентифицировать марку бензина без применения дефицитных реактивов, при этом исключается предварительная подготовка пробы, использование сложного оборудования.

Сенсоры представляют собой стандартные пьезокварцевые резонаторы (ПКР) – кристаллы АТ–среза (колебания типа «сдвиг по толщине») с Ag–электродами и рабочей частотой 8 – 9 МГц. На электроды ПКР наносили чувствительное покрытие – традиционные газохроматографические фазы (апиезон–N, апиезон–L, сквалан, тритон Х-305, поливинилпирролидон). При выборе сорбентов учитывали их физико-химические свойства, способность образовывать на поверхности электродов тонкие, однородные по толщине пленки с хорошей адгезией и высоким модулем упругости.

Суммарный отклик матрицы формировали в виде «лепестковых» диаграмм. Графическое изображение «запаха» каждого вида топлива строго индивидуально, что позволяет визуально идентифицировать марку бензина. Проанализированы бензины А – 76, АИ – 92, АИ – 95 и авиационный бензин Б – 92. Применение мультисенсорной системы чувствительных датчиков массы позволяет на качественном уровне идентифицировать марку моторного топлива без предварительной пробоподготовки, сложных вычислений и значительных материальных затрат.

Секция 11.
Анализ лекарственных веществ

Устные доклады

11У1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНАЛЬГИНА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ БЕЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

И.В. Власова, Е.А. Калеева, А.В. Поморцева

Омский государственный университет, 644077, г.Омск, пр.Мира, 55а, vlasova@univer.omsk.su

Вещества пиразолонового ряда и, в частности, анальгин входят в состав широко используемых лекарственных препаратов. Стандартными методиками определения анальгина являются титриметрические, не претерпевшие изменений за последние годы и не отличающиеся высокой точностью и экспрессностью. Сейчас на фармацевтическом рынке встречается около 10 лекарственных препаратов, содержащих анальгин, состав их весьма разнообразен. Учитывая возросшее количество таких препаратов и необходимость тщательного контроля их состава, необходимо создание и внедрение более совершенных и экспрессных методик определения анальгина и других активных компонентов. Авторами предлагаются несколько методик определения анальгина, причем выбор наиболее подходящей зависит от состава анализируемого лекарственного препарата.

В случае, если анальгин является единственным активным компонентом препарата, или содержание других компонентов не превышает 3-5% от содержания анальгина, определение анальгина можно вести по интенсивности УФ-поглощения солянокислых растворов препаратов на длине волны 260 нм по предварительно построенному градуировочному графику.

Для определения анальгина в лекарственных препаратах более сложного состава предлагается использовать методику, основанную на проведении фотометрической реакции между анальгином и железом (III) с последующим фотометрированием полученного окрашенного раствора.

Третья методика, основанная на применении метода Фирордта, позволяет определять содержание нескольких компонентов одновременно и дает точные результаты при анализе лекарственных препаратов, содержащих, кроме анальгина, еще 1-2 активных компонента.

В докладе приведены результаты проверки и использования разработанных методик, приведены их метрологические характеристики, обсуждаются перспективы спектрофотометрического метода при анализе лекарственных препаратов.

11У2

ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАРМПРЕПАРАТОВ РАСЧЁТНЫМ МЕТОДОМ «РЕВЕРСИРОВАНИЯ ТОКА»

И.В. Кожевников, Ж.А. Ильина, Е.В. Николаева

Чувашский государственный университет, Россия, 428015 г.Чебоксары, Московский пр.15, kiv@chuvsu.ru

Окислительно-восстановительную систему йод-йодид широко используют при количественном определении содержания многих лекарственных веществ, таких как: фурацилин, анальгин, никодин, антипирин, кофеин, корозол, изониазид, метазид, пантоцид, акрихин, прозерин, дибазол, аскорбиновая кислота и др.

Метод амперометрического титрования с двумя поляризованными электродами с использованием обратимых окислительно-восстановительных систем (в том числе и йод-йодид) широко применяется в практике химических лабораторий. При напряжении до 0,2 В сила тока между электродами зависит от соотношения концентраций йодид - ионов и молекулярного йода в растворе. Но если в растворе присутствует значительное количество йода, то кривая амперометрического титрования искажается в результате адсорбции молекулярного йода на платиновых электродах, что делает определение затруднительным.

Чтобы повысить точность и экспрессность определений, предлагается заменить графический способ определения точки эквивалентности расчётным методом «реверсирования тока».

Если использовать электроды различной площади и измерить ток дважды, меняя полярность электродов, то отношение измеренных токов будет однозначно связано с величиной степени оттитрованности. Это позво-

ляет найти эквивалентный объём титранта $V_{т.э}$ без проведения титрования.

11У3

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ – ГАЛОГЕНОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ ЭКСТРАКТОВ ИЗ ТОПИНАМБУРА

В.Н. Зеленков, А.А. Лапин

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ, г. Казань, zelenkov@mail.cnt.ru, kupogran@i-set.ru

В работе исследована возможность применения электрогенерированных галогенов как универсальных кулонометрических титрантов для оценки суммарного показателя антиоксидантной емкости (АОЕ) водных экстрактов из клубневой и наземных частей топинамбура, полученных настаиванием и с использованием новых технологий на основе технических средств диспергирования растительных образцов в водной среде.

В работе использовали образцы сушеного топинамбура промышленной переработки растения на ООО Концерне «Отечественные инновационные технологии» (г.Жердевка Тамбовской обл.). Для получения водных экстрактов использовали варианты их получения по Государственной фармакопее и в вариантах экстрагирования в роторно-пульсационном аппарате и виброкавитационной мельницы. Для оценки интегральной АОЕ экстрактов применен разработанный совместно с кафедрой аналитической химии КГУ кулонометрический метод с помощью электрогенерированных брома и иода. Выбор в качестве титранта электрогенерированных соединений брома и йода (Br_3^-, Br_2, $Br^\bullet$, J_3^-, J_2, $J^\bullet$) обусловлен не только сравнительной простотой их получения, но и их способностью вступать в различные реакции: радикальные, окислительно-восстановительные, электрофильного замещения и присоединения по кратным связям. Это позволяет охватить широкий круг флавоноидов и других биологически активных соединений, обладающих антиоксидантными свойствами.

Показана возможность количественной оценки антиокислительной активности водных экстрактов различных образцов топинамбура с использованием электрогенерированных окислителей – галогенов. Проведена количественная оценка суммарного содержания антиоксидантов (в условных антиокислительных единицах), находящихся в различных частях топинамбура: листьях, стеблях и клубнях.

11У4

ФОСФОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ

Е.М. Рехарская, А.П. Чухаркина, Т.В. Поленова, А.Г. Борзенко

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедра аналитической химии, 119992, Москва, Ленинские горы, дом 1, стр. 3, polenova@analyt.chem.msu.ru

Выявление фальсифицированных лекарственных препаратов с каждым годом становится все более сложной и актуальной задачей. В настоящее время для этих целей применяют титриметрические и хроматографические методы, которые характеризуются хорошей селективностью и метрологическими показателями. Вместе с тем, их использование во многих случаях предполагает необходимость проведения довольно сложной предварительной подготовки исследуемого образца.

В последнее время для анализа лекарственных препаратов широко применяют люминесцентные методы. Использование традиционной флуориметрии часто осложнено неудобной спектральной областью регистрации, искажением спектра, свечением примесей в многокомпонентных смесях. На наш взгляд, в некоторых случаях более целесообразно использовать фосфориметрию, так как триплетные состояния молекул фосфоресцирующего вещества оказываются более характеристичными по сравнению с синглетными. В ряде работ для определения активных фосфоресцирующих компонентов в различных лекарственных препаратах используют фосфоресценцию при комнатной температуре. Однако, возможность определения таких компонентов в коммерческих комбинированных препаратах на фоне большого количества сопутствующих компонентов изучена слабо.

Изучена возможность количественного определения активного компонента в ряде ком-

мерческих лекарственных препаратов на основе нафталиновых производных и азотных гетероциклов с использованием в качестве аналитического сигнала интенсивности фосфоресценции при комнатной температуре.

11У5

СТЕРЕОРАСПОЗНАВАНИЕ В АНАЛИЗЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Д.В. Шамшурин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, кафедра аналитической химии; shamshurin@mail.ru

Контроль оптической чистоты фармацевтических препаратов сложная и интересная задача, успешно решаемая методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Для того, чтобы хроматографическая система обладала энантиоселективностью в ней должен присутствовать хиральный селектор. Наибольшее распространение в жидкостной хроматографии получил вариант, когда хиральный селектор закреплен на матрице сорбента, образуя при этом хиральную неподвижную фазу.

Правильный выбор хиральной неподвижной фазы играет ключевую роль при разделении оптических изомеров. Энантиораспознавание реализуется за счет различия многоцентровых взаимодействий хирального селектора с парой энантиомеров. Среди таких взаимодействий обычно рассматривают π-π донорно-акцепторные, диполь-дипольные, стерические, электростатические взаимодействия, образование водородных связей. Наличие тех или иных взаимодействий определяется структурами хирального селектора и разделяемых веществ.

Наибольшее распространение получили хиральные неподвижные фазы, содержащие в качестве селекторов полисахариды и их производные, белки, изоструктурные полимеры, а также хиральные неподвижные фазы “щеточного” типа с ковалентно привитыми низкомолекулярными молекулами, содержащими оптическиактивный центр. Сорбенты на основе низкомолекулярных селекторов разделяют на ряд классов по природе селектора: хиральные “фазы Пиркла”, хиральные фазы с привитыми краун эфирами и циклодекстринами, хиральные фазы для лигандообменной хроматографии, хиральные фазы на основе циклических антибиотиков.

Наиболее универсальными и доступными являются хиральные неподвижные фазы на основе полисахаридов, циклодекстринов и “фазы Пиркла”. В данной работе проводится обзор по строению и свойствам этих типов хиральных неподвижных фаз и их применению для разделения энантиомеров в фармацевтических препаратах.

11У6

ЖИДКОСТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В КОНТРОЛЕ БИОСИНТЕЗА АМИНОКИСЛОТ

В.П. Сергеева*, Г.М. Сергеев*, М.С. Пискунова**

** Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.*

*** Нижегородская государственная медицинская академия, 603005, Нижний Новгород, пл. Минина, д.10/1. Pimar@mail.nnov.ru*

Контроль процессов биосинтеза и решение других актуальных проблем получения или использования аминокислот, в том числе как компонентов лекарственных веществ, тесно связаны с применением ионоселективных электродов. Ограничения имеющихся датчиков обусловлены небольшим линейным диапазоном (10^{-3} – 10^{-1} М) определяемых концентраций и недостаточной избирательностью.

Нами предложена конструкция, изучены аналитические характеристики и рекомендованы области применения 20 аминокислотных электродов с жидкими мембранами. Механизм формирования мембранного потенциала объясняется кислотно-основными взаимодействиями три-н-октиламина с ионизированными аминокислотами различного строения, а также процессами специфической сольватации молекулярных или диссоциированных форм аминокислот н-децилловым спиртом. Выполненные расчеты и экспериментальные данные подтверждают такое обоснование.

Регулирование специфичности электродов осуществляли путем изменения состава жидкой мембраны и внутреннего раствора сравнения. Выполнено определение 10^{-5} – 10^{-1} М различных аминокислот, первичных и вторичных алифатических аминов. Введение в

мембрану анионного ПАВ подавляет экстракцию аминов, карбоновых кислот и обеспечивает межфазный перенос высокополярных глицина, аланина и некоторых других.

Электроды, содержащие ПАВ, применяли для определения аспарагиновой кислоты в присутствии фумаровой, а также глутаминовой кислоты (получаемой из глюкозы и мочевины) и лизина (сопутствующие вещества – углеводы и аммиак) в процессе микробиологического синтеза аминокислот. Выполнен ионометрический анализ в диапазоне концентраций $10^{-4} – 10^{-2}$ М с относительной погрешностью 15 – 20%. Предлагаемая конструкция электродов позволяет сохранять их работоспособность на протяжении 4 – 6 мес. и легко регенерировать по истечении указанного срока. Время отклика составляет 1–2 мин, потенциалы воспроизводимы с погрешностью ±2 мВ (25°С).

11У7

ИЗУЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ДНК КАК РЕАГЕНТА ПРИ РАЗРАБОТКЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ, ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И АНТИТЕЛ К ДНК

С.С. Бабкина, Г.К. Будников

Казанский государственный университет, 420008 Казань, Кремлевская-18, химический факультет, sofia-babkina@mail.ru

Изучение функционирования биологически активных соединений, их определение в многокомпонентных системах – крайне актуальная проблема аналитической химии. Для ее решения предложены методы с использованием амперометрических биосенсоров (БС) и высокопроизводительных спектрофотометрических тест-систем для проведения массовых анализов с использованием ДНК в качестве биоспецифического аналитического реагента. Разработан ДНК-содержащий БС на основе стационарного ртутно-пленочного электрода с серебряной подложкой и денатурированной ДНК (д-ДНК), ковалентно иммобилизованной в нитроцеллюлозной (НЦ) матрице. Форма д-ДНК выбрана на основе изучения комплексообразования ДНК с тяжелыми металлами и их адсорбции на БС. Данный БС использован для определения низкомолекулярных эффекторов ДНК (тяжелых металлов до n x 10^{-11} моль/л, противоопухолевых препаратов на основе комплексов платины и алкалоидов до n x 10^{-10} моль/л) и высокомолекулярных эффекторов – антител (АТ) к ДНК, вырабатываемых организмом при аутоиммунных заболеваниях. Подобраны оптимальные условия проведения анализов и реактивации БС. Предложены различные варианты иммуноанализа на основе ДНК: с помощью ДНК-содержащего БС и комплекса Pt(II) в качестве метки ДНК или АТ ($c_н$ 3,0x10^{-10} моль/л); с помощью ферментного БС на основе холинэстеразы и синтезированного конъюгата ДНК с ингибитором холинэстеразы хлорофосом ($c_н$ 2,0 × 10^{-8} моль/л); с помощью иммуноферментного БС на основе соиммобилизации ДНК и холинэстеразы ($c_н$ 5,0 × 10^{-11} моль/л). Разработаны экспрессные тест-системы на готовых НЦ мембранах со спектрофотометрической и визуальной регистрацией результатов анализа и с использованием пероксидазы хрена в качестве метки для анализа аймалина ($c_н$ 5,0 × 10^{-9} моль/л) и АТ к ДНК ($c_н$ 7,4 × 10^{-12} моль/л). Проведено определение эффекторов ДНК в сыворотке крови, пищевых и экологических объектах. Оценены количественные параметры взаимодействия ДНК-эффектор.

СТЕНДОВЫЕ СООБЩЕНИЯ

11С8

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРУНЕТИНА В ПЛОДАХ СОФОРЫ ЯПОНСКОЙ

Н.А. Вердизаде, С.Д. Мехралиева

Азербайджанский Государственный Педагогический Университет и Азербайджанский Медицинский Университет, 370069 Баку, пр. Ата–тюрка 23 / 25, кв. 79.

Прунетин (5,4'-диокси–7–метокси изофлавон) образует с Fe (III) при pH 4 соединение фиолетового цвета, растворимое в воде с максимумом светопоглощения при λ = 400 нм. Для прунетината железа (III) по сравнению с раствором прунетина (светложелтого цвета) характерно батохромное смещение полосы поглощения с гиперхромным эффектом. Контрастность реакции равна 140 нм.

1 кг сухого сырья подвергали последовательной обработке 50% этанолом, хлороформом,

этилацетатом и упаривали до получения водного остатка, который пропускали через хроматографическую колонку с полиамидом. После промывания раствором этанола выделен один индивидуальный гликозид (35 г), который далее подвергался кислотному гидролизу. В результате этого получали бесцветный кристаллический агликон – прунетин (24 г) с температурой плавления 243 – 245^{0}С. Проведено ИК – спектроскопическое исследование прунетина. Использовали свежеприготовленный раствор прунетина в 10% растворе гидроокиси натрия.

Методами относительного выхода и прямой линии установлено, что молярное отношение прунетина к Fe(III) в комплексе составляет 1 : 1. По методу Комаря рассчитано истинное значение молярного коэффициента поглощения прунетината железа, соответствующее $1{,}24\times10^3$.

Градуировочный график прямолинеен в интервале концентраций прунетина 1 – 10 мг / мл. Предложенный метод довольно высоко избирателен. Определению не мешают щелочные, щелочноземельные металлы. Рост pH исходного раствора вызывает изменение окраски комплекса прунетината Fe(III) от фиолетового цвета до оранжево – красного при 400 нм, что свидетельствует об образовании в растворе нового химического соединения. При pH 8 отношение компонентов в этом комплексе также равно 1 : 1. Методика позволяет применить ее для фотометрического определения прунетина при pH 4 и 8.

11С9

РАЗДЕЛЕНИЕ ВИТАМИНОВ МЕТОДОМ КЗЭ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАПИЛЛЯРА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПРОИЗВОДНЫМИ ПОРФИРИНА

В.С. Жарикова, Г.Д. Брыкина,
А.В. Пирогов, О.А. Шпигун, В.Ю. Павлов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119992, ГСП, химический факультет, кафедра аналитической химии,
vera_zharikova@mail.ru

Определение витаминов в биологических объектах остается одной из сложных задач аналитической химии. Эта задача решается различными хроматографическими методами. В настоящей работе исследованы миграция и удерживание модельной смеси водорастворимых витаминов в кварцевом стандартном и поверхностно-модифицированном капилляре. Внутреннюю поверхность капилляра модифицировали в статических и динамических условиях. В качестве модификатора исследовали 3,8-ди(1-метоксиэтил)дейтеропорфирин IX и др. Предложен механизм удерживания модификатора. Показано, что модификатор изменяет скорость и направление электроосмотического потока в зависимости от величины pH рабочего буферного раствора, а также селективность электрофоретического разделения смеси водорастворимых витаминов. Сопоставлены фореграммы смеси витаминов, полученные с использованием капилляра, модифицированного в статических и динамических условиях. Работа выполнена на приборе «Капель-103Р».

11С10

ЛОКАЛЬНО-РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РАСТВОРОВ АМИНОКИСЛОТ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ

В.И. Васильева, О.В. Григорчук, И.П. Петруня

Воронежский госуниверситет, 394006, Воронеж, Университетская пл. 1, roshim@roshim.vrn.ru

Распределение веществ по пространственным координатам можно сделать непосредственно видимым с помощью такого «наглядного» метода как лазерная интерферометрия. В настоящей работе разработана методика локально-распределительного анализа аминокислот, находящих применение в медицине в качестве лекарственных препаратов и пищевых добавок.

Для исследования концентрационного распределения в растворе аминокислот применяли метод одночастотной лазерной интерферометрии с использованием интерферометра типа Маха-Цендера с монохроматическим источником света длиной волны 480 нм (аргоновый лазер). Интерференция измеряемого пучка лучей, проходящего через оптическую измерительную ячейку, и луча сравнения давала реальный концентрационный профиль, масштаб которого находили градуировкой прибора по стандартным растворам исследуемых аминокислот.

Характеристики локально-распределительного анализа растворов аминокислот приведены в таблице

Аминокислота	γ, полоса/(М·см)	R	Δc_{min} ·10^4, М	A
аланин	563 ± 10	0,997	1,7	$10^4 – 10^5$
фенилаланин	1365±15	0,999	0,7	$10^4 – 10^5$
триптофан	2739±126	0,999	0,4	$10^4 – 10^5$

где γ - парциальная чувствительность метода на единицу оптического пути (1 см), R – коэффициент корреляции градуировочных кривых, ΔC_{min} – минимально определяемая разность концентраций, А – поверхностная разрешающая способность метода, отнесенная к 1 $см^2$.

Для корректной интерпретации интерферограмм предварительно оценивали величины систематических погрешностей, обусловленных рефракцией, краевыми эффектами и угловыми отклонениями световых лучей. Относительное стандартное отклонение при определении локальных концентраций аминокислот находилось в интервале $0,029 \le S_r \le 0,06$.

11С11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ п-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ЭФИРОВ В СИСТЕМЕ 1-ОКТАНОЛ–ВОДА

А.С. Власенко*, А.Ю. Куликов**,
Л.П. Логинова *, О.С. Чернышева *

** Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, г. Харьков, Украина, 61077 loginova@univer.kharkov.ua*
*** ГП "Научно-экспертный фармакопейный центр"*

Коэффициенты распределения в системе 1-октанол-вода (P_{ow}) характеризуют гидрофобность веществ и могут использоваться при изучении зависимости структура-удерживание и прогнозировании хроматографического разделения веществ сходного строения.

Имеющиеся литературные данные о P_{ow} многих соединений не всегда удается использовать для описания хроматографического поведения, поскольку условия определения (концентрация, pH, температура) или не указаны, или не соответствуют условиям хроматографирования в ВЭЖХ. Цель работы — определить значения P_{ow} *n*-гидроксибензойной кислоты, ее метилового, этилового, пропилового, бутилового эфиров в присутствии компонентов, входящих в состав подвижных фаз ВЭЖХ, и исследовать зависимость P_{ow} от температуры. Сложные эфиры *n*-гидроксибензойной кислоты широко используются в косметической промышленности и медицине благодаря своим противомикробным и консервирующим свойствам.

В работе классическим методом "shake flask" определены значения P_{ow} *n*-гидроксибензойной кислоты и ее эфиров в четырех системах (вода, водные растворы с pH 3, содержащие $HClO_4$, уксусно-ацетатный буфер или буфер H_3PO_4–KH_2PO_4) при температурах 298^0К, 303^0 К и 313^0 К. Концентрацию вещества в водной фазе после распределения контролировали спектрофотометрически или методом ВЭЖХ.

При переходе от кислоты к ее эфирам величина $\lg P_{ow}$ возрастает и линейно зависит от количества атомов углерода в радикале эфира, угловой коэффициент такой зависимости изменяется с изменением температуры. Экспериментальные значения P_{ow} удовлетворительно согласуются с литературными и расчетными (программы ChemDrow Ultra 8.0 и ClogP корпорации Bio Byte).

По данным о P_{ow} и коэффициентах удерживания (k') веществ в условиях ВЭЖХ оценены параметры *a* и *b* уравнений $\lg k' = a + b \lg P_{ow}$, характеризующие тип сорбента и состав подвижной фазы.

11С12

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ТАМСУЛОЗИНА ГИДРОХЛОРИДА ИЗ ПРЕПАРАТА «ТАМСУЛОН»

М.И. Уварова, Е.Е. Лазарева, Н.А. Уваров
ЗАО «Фарм-синтез», 117312, Москва, ул. Вавилова, 15
info@pharm-sintez.ru

При контроле лекарственных средств с модифицированным высвобождением основной задачей является количественное определение действующего вещества и измерение кинетики его растворения из препарата.

Настоящая работа посвящена разработке методики определения количества тамсулозина гидрохлорида в препарате «Тамсулон» пр-ва ЗАО «Фарм-синтез» и кинетики растворения активного вещества из капсул. Для оценки растворения использован прибор типа «Лопастная мешалка», оборудованный термостатом. В методике растворения моделируется высвобождение активного вещества в желудочно-кишечном тракте. Растворение прово-

дят в течение пяти часов в двух средах: два часа в среде 1 (pH 1,2; кислотная стадия) и затем в течение трех часов в среде 2 (pH 7,2; буферная стадия) при температуре 37°С. Отбор проб осуществляют через 2, 3 и 5 часов растворения. Количественное определение содержания тамсулозина гидрохлорида проводят в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (сорбент Luna 5μ C_{18}(2)), в качестве элюента использована смесь ацетонитрил - 50 мМ фосфатный буфер с pH 3, температура колонки 42°С.

11C13

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ – ОБОБЩАЮЩИЙ ПОКАЗАТЕЛЬ КАЧЕСТВА ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ

Т.Г. Цюпко, З.А. Темердашев, О.Б. Воронова, Н.В. Храпко, А.В. Денисова

Кубанский государственный университет, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, analyt@chem.kubsu.ru

Мировая практика показывает, что эффективность экологического мониторинга повышается при измерении так называемых обобщенных, или интегральных, показателей. Одним из таких показателей является антиоксидантная активность, которая отражает суммарное содержание восстановителей различной природы в анализируемом объекте. Определение суммарного содержания биоантиоксидантов в лекарственных растениях может быть использовано при выявлении их роли в ослаблении действия окислительного стресса на организм человека.

Проведено комплексное исследование окислительно-восстановительной системы Fe(III)-о-фенантролин с целью выявления возможности использования ее при определении антиоксидантной активности лекарственных растений и показано, что определяемая в результате воздействия на систему величина характеризуется как суммарный показатель, при этом в качестве вещества-стандарта целесообразно использовать аскорбиновую кислоту.

Оптимизированы условия определения антиоксидантной активности ряда лекарственных растений и настоек на их основе (крапива, эхиноцея, боярышник): масса навески, объем экстрагента, время экстракции, разбавление. Установлены уравнения, связывающие количество вещества-стандарта с массой навески исследуемого объекта. Рассмотрена зависимость антиоксидантной активности сырья от места произрастания и показателей экологической безопасности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 03-03-96548.

11C14

ЭКСПРЕССНЫЙ МЕТОД ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУРОСЕМИДА

С.В. Бельтюкова**, О.И. Теслюк*

** Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, 65080, Одесса, Люстдорфская дорога,86;antonovich@te.net.ua*

*** Одесская национальная академия пищевых технологий, Канатная, 112, 65033, Одесса*

Фуросемид – широко распространенное диуретическое средство. Определение следовых количеств этого препарата является весьма актуальным при допинговом контроле спортсменов. Существующие методы определения фуросемида являются недостаточно чувствительными (титриметрическое определение), либо весьма трудоемкими (ВЭЖХ).

Целью настоящей работы являлась разработка простой и экспрессной методики количественного определения фуросемида (ФР) в плазме крови методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). С целью выбора оптимальных условий и режимов хроматографирования исследован ряд неподвижных фаз, различающихся по своим свойствам. Наилучшим оказалось применение хроматографических пластинок марки Sorbfil, на которых пятна ФР были более четкими и пригодными для количественного анализа. Изучено несколько элюирующих систем, из которых в качестве оптимальной выбрана смесь толуол- ацетонитрил- метанол- муравьиная кислота в соотношении 15 : 5 : 1 : 1. Подвижность (R_f) ФР в этих условиях составляет 0,37. В качестве обнаруживающего раствора предложено использовать хлорид тербия (III) в присутствии катионного ПАВ цетилтриметиламмоний хлорида, что обусловливает появление на хроматографической пластинке сенсибилизированной люминесценции иона лантанида в присутствии фуросемида, которая появляется вследствие внутримолекулярной

передачи энергии возбуждения от последнего к иону Tb(III).

Определение фуросемида проводили на модельных растворах путем введения в плазму крови определенных количеств фуросемида. Предел обнаружения фуросемида составляет 0,03 мкг/мл. Точность определения проверена методом статистической обработки результатов анализа. Величина относительного стандартного отклонения составляет 0,03 – 0,05.

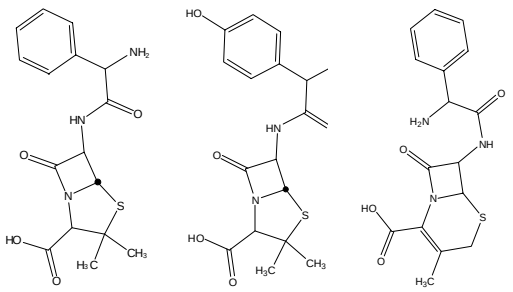
11С15

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМПИЦИЛЛИНА, АМОКСИЦИЛЛИНА И ЦЕФАЛЕКСИНА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМАХ МЕТОДОМ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

В.Г. Алексеев, Е.В. Демская

Тверской государственный университет, 170002 Тверь, Садовый пер., 35. Alekseev.Vladimir@tversu.ru

Некоторые часто применяемые в медицинской практике антибиотики, например, ампициллин (I), амоксициллин (II) и цефалексин (III) содержат в структуре молекулы как карбоксильную группу, так и аминогруппу. Таким образом, химические свойства этих соединений близки к свойствам аминокислот. Кривые pH-метрического титрования растворов этих веществ стандартным раствором щелочи имеют четко выраженный скачок pH, соответствующий количеству антибиотика в растворе. Это создает потенциальную возможность определения содержания антибиотика в сложных лекарственных формах без предварительного разделения компонентов простым и удобным титриметрическим методом.



I *II* *III*

В данной работе проведен анализ следующих лекарственных форм: ампициллина тригидрат – таблетки, амоксициллина тригидрат – таблетки, амоксициллина тригидрат – капсулы, амоксициллина тригидрат – гранулы для приготовления суспензий, цефалексина моногидрат – капсулы, цефалексина моногидрат – гранулы для приготовления суспензий.

11С16

МЕРКУРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕТА-ЛАКТАМНЫХ АНТИБИОТИКОВ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМАХ

В.Г. Алексеев, И.А. Левковская, А.С. Кирчегина

Тверской государственный университет, 170002 Тверь, Садовый пер., 35. Alekseev.Vladimir@tversu.ru

Исследовано взаимодействие нитрата ртути(II) с бета-лактамными антибиотиками: бензилпенициллином, карбени-циллином, ампициллином, амоксициллином и цефалексином. Установлено, что в кислой среде (0,05 М HNO_3) бензилпенициллин, карбенициллин и ампициллин образуют с нитратом ртути осадки желтого цвета, которые растворяются при добавлении щелочи до pH 7 – 8. Амоксициллин и цефалексин образуют устойчивые растворимые комплексы как в кислой, так и в слабощелочной среде. Предложена методика количественного определения бета-лактамных антибиотиков в лекарственных формах путем потенциометрического титрования их растворов в 0,05 М азотной кислоте кислым раствором нитрата ртути (II) в присутствии индикаторного платинового электрода. Исследована возможность применения методики к различным лекарственным формам: бензилпенициллина натриевая соль – порошок во флаконах (для инъекций), карбенициллина динатриевая соль – порошок во флаконах (для инъекций), ампициллина натриевая соль – порошок во флаконах (для инъекций), ампициллина тригидрат – таблетки, амоксициллина тригидрат – таблетки, амоксициллина тригидрат – капсулы, амоксициллина тригидрат – гранулы для приготовления суспензий, цефалексина моногидрат – капсулы, цефалексина моногидрат – гранулы для приготовления суспензий.

11С17

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗОПИЕСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Т.А. Крысанова, Д.Л. Котова, В.Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет, 394006, Воронеж, Университетская пл.,1, kris_SL_TN@mail.ru

Принимая во внимание, что взаимодействие воды с витаминами является малоизученной проблемой, целью данной работы было дать количественную оценку гидратационной способности витамина С и установить механизм его взаимодействия с молекулами воды.

Методом изопиестирования исследован характер взаимодействия воды с твердыми образцами L (+)- аскорбиновой кислоты в широком интервале активности растворителя (a_W). Получена изотерма поглощения воды витамином С, ее вид предполагает слабое взаимодействие в системе вода - аскорбиновая кислота в интервале a_W от 0,11 до 0,937. Количество взаимодействующих с витамином С молекул воды при активности растворителя 0,980 составляет 14 молекул H_2O на молекулу аскорбиновой кислоты. При данной активности воды отмечается ограниченное растворимое состояние при взаимодействии молекул воды с биомолекулами витамина С. Ход изотермы связан с различным характером образования ассоциатов молекул воды как на поверхности аскорбиновой кислоты, так и в структурной матрице витамина С. На основании данных рентгенодифракционного анализа и ИК – спектроскопии предложена схема межмолекулярных взаимодействий в системе вода – аскорбиновая кислота. Рассчитана свободная энергия Гиббса процесса взаимодействия воды с кристаллами аскорбиновой кислоты.

Выявленные закономерности взаимодействия воды в широком интервале ее активности с витамином С могут быть использованы для количественного описания действия гидратации на транспортные свойства витамина С, а также для обоснования условий выделения аскорбиновой кислоты, ее сушки и хранения в качестве лекарственного препарата.

11С18

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ МЕТОДОМ ВЭЖХ С АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

Т.Н. Ковальчук

СКТБ с ОП Физико-химического института им. А.В. Богатского НАН Украины, 65011, Одесса, ул. Пушкинская, 37, sctb@farlep.net

Метод ВЭЖХ с амперометрическим детектированием (ВЭЖХ с АД) может быть использован для селективного определения различных классов органических соединений: аминов, спиртов, альдегидов, хинонов, нитро- и металлоорганических соединений, углеводов и аминокислот. В режиме окисления на стеклоуглеродном электроде могут быть определены фенолы, ароматические амины, индолы, а также тиоспирты. Таким образом, метод обращенно-фазовой ВЭЖХ с АД может быть перспективен для определения ряда лекарственных препаратов производных салициловой кислоты и пара-аминофенола, обладающих противовоспалительным, жаропонижающим и анальгезиирующим действием.

В настоящем докладе рассмотрена возможность определения салициловой кислоты и ее производных (метилсалицилата, салициламида), а также пара-ацетаминофенола (парацетамола) и пара-аминосалицилата натрия (ПАСК) в готовых лекарственных формах методом ВЭЖХ с АД. Исследования выполнены на жидкостном хроматографе “Цвет-Яуза” (НПО “Химавтоматика”, Россия) с амперометрическим детектором в режиме окисления на стеклоуглеродном электроде. Разделение веществ проводили в изократическом режиме на колонках из нержавеющей стали 3мм-100 мм, 3мм-150 мм с неподвижной фазой Силасорб С18. В качестве подвижной фазы использовали смеси ацетонитрил – ацетатный буферный раствор и ацетонитрил – раствор уксусной кислоты. В оптимизированных условиях проведена оценка линейного диапазона и предела детектирования, а также исследован отклик амперометрического детектора к различным производным фенола.

С использованием предлагаемой методики выполнено определение п-ацетаминофенола

(парацетамола) в препаратах Панодол, Эфералган, Тайленол, Колдфлю. Показана возможность определения в препаратах на основе парацетамола примеси п-аминофенола, являющегося полупродуктом синтеза парацетамола и нормируемого на уровне 0.005%.

11С19

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМИНАЗИНА МЕТОДОМ ТСХ

Н.В. Киселева*, З.А. Темердашев*, Р.А. Клищенко*, А.В. Удалов**

** Кубанский государственный университет, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, rklitshenko@mail.ru*

*** Краснодарский краевой наркологический диспансер, химико-токсикологическая лаборатория, 350080, Краснодар, ул. Тюляева, 16*

Развитие методов ТСХ, разнообразных приемов и методик обработки полученных результатов, программ их интерпретации наряду с простотой и экспрессностью значительно расширяют возможности ТСХ-анализа и делают его особенно удобным для качественных и полуколичественных оценок. Количественное определение этим методом, особенно в случае сложных матриц анализируемых объектов, до некоторой степени ограничено, но использование компьютерных средств обработки хроматограмм с получением концентрационного профиля определяемого компонента открывает значительные перспективы в применении ТСХ-анализа для разделения и определения самых разных веществ и повышает его информативность.

В данной работе изучена возможность количественного определения лекарственного препарата аминазина методом ТСХ на пластинах Sorbfil. В качестве подвижной фазы была подобрана смесь ацетон – аммиак (100:1), в которой происходит разделение его с другими веществами класса фенотиазина, такими как этаперазин, трифтазин, сонапакс, нонахлазин, тизерцин. В качестве обнаруживающего реагента применяли реактив Марки (формалин – серная кислота – вода в соотношении 1:50:50) с последующим нагреванием хроматографической пластины в течение 10 минут при температуре 110ºС. Для количественной оценки результатов хроматографирования использовали типовой сканер и программу “ТСХ-менеджер”. Градуировочный график линеен в интервале содержаний аминазина на пластине 0,1–5 мг.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №03-03-96542юг-2003.

11С20

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ АМИДИРОВАННЫХ ПЕКТИНОВ

О.А. Худайкулова

Институт экогигиены и токсокологии им. Л.И. Медведя, Украина 03680, Киев, ул. Героев Обороны, : olga@medved.kiev.ua

Изучение комплексообразующей способности амидированных пектинов проводилось с целью обоснования их использования в качестве детоксицирующей биологически активной добавки в составе фармацевтических и косметических препаратов. Комплексообразующую способность пектинов оценивали по отношению к индивидуальным ионам металлов, а также по отношению к их смесям.

Комплексообразующую способность пектинов по отношению к ионам Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} определяли полярографическим методом; содержание ионов Co^{2+} и Zn^{2+} устанавливали атомно-абсорбционным методом, а ионов Ca^{2+} - методом фотометрии пламени.

Установлено, что наибольшей комплексообразующей способностью по отношению к изученным ионам обладает свекловичный пектин (таблица). Изучение ионообменных свойств показало также способность ионов свинца к стехиометрическому вытеснению кальция из кальций-пектатных комплексов.

Результаты определения комплексообразующей способности амидированных пектинов

Пектин	Комплексообразующая способность пектинов, ммоль М / г пектина				
	Co^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
Свекловичный	6,79	4,42	2,90	2,33	1,40
Цитрусовый	6,11	4,10	2,82	2,05	1,00
Айвовый	6,49	2,81	2,61	2,25	1,31
Яблочный	4,41	3,16	3,02	1,71	1,22
Морковный	5,94	1,42	1,50	1,42	1,10
Тыквенный	4,75	2,21	1,92	1,09	1,09

Анализ и обобщение полученных данных позволили сделать вывод о целесообразности применения амидированных пектинов в

качестве детоксицирующего компонента в составе фармацевтических и косметических препаратов специального назначения, а также обосновать нормы его содержания.

11С21

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ АМИНОКИСЛОТ С ПОЛИ-N-ВИНИЛАМИДАМИ МЕТОДОМ УФ-СПЕКТРОСКОПИИ

В.Ю. Хохлов, В.И. Юденко, Ю.В. Шляхина, Н.Я. Мокшина, Г.В. Шаталов

Воронежский Государственный Университет, 394006, г. Воронеж. Университетская пл., д. 1.
vlad@chem.vsu.ru

Особое место среди большого круга водорастворимых полимеров занимают поли-N-виниламиды: поли-N-винилкапролактам (ПВК) и поли-N-винил-N-метилацетамид (ПВМА). Макромолекулы этих полимеров обладают высокой комплексообразующей способностью к молекулам самого различного строения, особенно к молекулам физиологически активных веществ, таких как аминокислоты. До настоящего момента в литературе недостаточно описаны комплексы поли-N-виниламидов с аминокислотами, поэтому в работе проведено исследование процессов комплексообразования поли-N-виниламидов с триптофаном (Trp), а также проведен расчет константы устойчивости образующихся комплексов.

Молекулярная масса полимеров в данной работе определялась вискозиметрическим методом : М (ПВК) – 20354 г/моль, М (ПВМА) –17275 г/моль. Были определены спектральные характеристики индивидуальных веществ: λ_{max}(ПВК)=200 нм, λ_{max}(ПВМА) =192 нм, λ_{max} (Trp)=279 нм. Для исследования процессов комплексообразования в системе «поли-N-винилкапролактам – триптофан» и « поли-N-метилацетамид -триптофан» использовался метод изомолярных серий. Определение констант устойчивости комплексов проводили способом Бабко (способ разбавления). Этот способ применим для умеренно прочных комплексов.

Наибольшей устойчивостью обладает комплекс при соотношении ПВМА и триптофана равным 1:14 и при соотношении ПВК и триптофана равным 1: 50, $К_{уст}$ = 2,413 и $К_{уст}$=3,25 соответственно. Вследствие недостаточной устойчивости, образующиеся комплексы являются «мягкими». Исследование комплексообразования поли-N-виниламидов с триптофаном позволило провести экстракцию триптофана полимерами из водно-солевых растворов.

11С22

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ БУСЕРЕЛИНА И ОКТРЕОТИДА ИЗ ПРЕПАРАТОВ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ

Е.Е. Лазарева, М.И. Уварова, Н.А. Уваров

ЗАО «Фарм-синтез», 117312, Москва, ул. Вавилова, 15
info@pharm-sintez.ru

В последние годы лекарственные формы на основе биоразложимых полимеров получают все более широкое распространение в медицинской практике. В настоящей работе исследованы препараты пролонгированного действия «Бусерелин-депо», «Октреотид-депо» (производство ЗАО «Фарм-синтез»). Разработаны методики количественного определения основных компонентов (бусерелин, октреотид) в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ (колонка 250х4,6 мм, $С_{18}$, λ=220 нм; подвижная фаза ацетонитрил – 50 мМ фосфатный буферный раствор рН 3).

Для прогнозирования свойств препаратов важно понимание факторов, влияющих на профиль высвобождения активных веществ. В соответствии с этим обобщены данные по систематическому изучению кинетики высвобождения бусерелина и октреотида с использованием различных моделей высвобождения. Показано влияние совокупности действия ряда факторов (природа и концентрация активного компонента, молекулярный вес и состав сополимера) на кривые высвобождения.

11С23

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП, СОДЕРЖАЩИХСЯ В ПЕКТИНЕ

Л.И. Иванова, Н.Ш. Кайшева, И.П. Крат, В.А. Компанцев

Пятигорская государственная фармацевтическая академия,357532, Ставропольский край, г. Пятигорск, пр. Калинина, 11, analyt@pgfa.ru

Для предварительной оценки возможности использования свекловичного пектина в качестве антидота при отравлении соединениями металлов важно располагать надежными и точными методиками определения массовой доли карбоксильных и гидроксильных групп, поскольку ионы токсичных металлов преимущественно связываются с атомами кислорода указанных групп пектина. Применение известных в литературе методик количественного анализа пектина с использованием классического кислотно-основного титрования имеет ряд ограничений, связанных с невозможностью определения в растворе нерастворимой пектовой кислоты, практически неполным протеканием реакции щелочного гидролиза, визуальной индикацией точек эквивалентности (т. э.), частичной потерей пектина при обработке его ионитами.

Целью исследования явилась оптимизация методик определения массовой доли функциональных групп пектина для получения достоверных и точных результатов.

Поставленная цель достигнута тем, что сначала методом алкали метрического титрования пектина определена массовая доля свободных карбоксильных групп. Затем после щелочного гидролиза этерифицированных групп пектина методом ацидиметрического титрования пектината натрия и ацетата натрия определена массовая доля карбоксильных групп пектовой и уксусной кислот. Далее, после осаждения пектовой кислоты и растворения ее в растворе гидроксида натрия, методом ацидиметрического титрования пектата натрия определена массовая доля всех карбоксильных групп пектовой кислоты. Фиксирование т. э. проведено потенциометрическим и кондуктометрическим титрованием.

Полученные результаты определений показали, что массовая доля свободных карбоксильных групп пектина составила 5,2%, всех карбоксильных групп – 14,4%, метилированных карбоксильных групп – 9,2%, ацетилированных гидроксильных групп – 5,4%, а степень метилирования карбоксильных групп составила 64%. Оптимизированная методика анализа функциональных групп пектина, в сравнении с известными, позволила получить результаты с меньшей относительной погрешностью (в 1,9÷2,9 раза).

11С24

ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ СМЕСЕЙ

М.А. Гавриленко, О.Е. Годлевская, А.Г. Лосев

Томский государственный университет, 630040, Томск, пр.Ленина 36, mikl@xf.tsu.ru

Исследована селективность и сорбционная способность привитых слоев ряда внутрикомплексных соединений металлов по отношению к витаминам и лекарственным препаратам. Использованы 0,01% растворы витаминов А, В1, В6, Е, С, липоевой кислоты, Цитохрома С, димедрола и бензонала. В качестве сорбентов применяли поверхностные слои комплексов никеля, железа, меди, олова и цинка в виде диметилглиоксиматов, ацетилацетонатов, ализаринатов, аминокислотных и макрохелатных комплексов, нанесенных на поверхность силикагеля. Кроме того, сорбционные материалы различались способом формирования поверхностного слоя комплекса металла. Контроль количественного состава растворов после сорбции проводили методами хромато-масс-спектрометрии, полярографии и фотометрии.

Результаты практического применения хелатсодержащих сорбентов для селективного концентрирования и аналитического разделения смеси сложных органических соединений показали, что существует группа сорбентов, обладающих высокой селективностью по отношению к некоторым витаминам. Наиболее перспективными для совершенствования пробоподготовки являются следующие:

витамин А: сорбенты с привитыми фазами на основе ацетилацетоната железа;

витамины В1, В6: сорбенты с макрохелатной сетчатой структурой комплекса никеля - полиметилметакрилат;

витамин Е: сорбенты с привитыми фазами на основе ацетилацетоната цинка; витамин С:

сорбенты с привитыми фазами на основе аминокислотного комплекса меди.

Установлено, что использование высокоселективных хелатсодержащих сорбентов на стадии пробоподготовки позволяет практически полностью удалить (либо сохранить при удалении остальных компонентов) индивидуальное вещество из раствора для последующего аналитического определения.

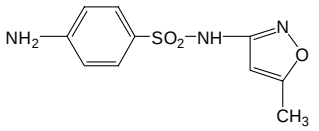
11C25

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИММУНОСЕНСОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАМЕТОКСАЗОЛА И ЦЕФТАЗИДИМА

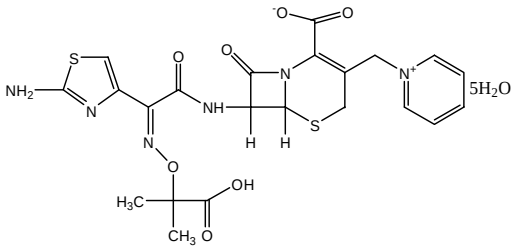
Г.А. Евтюгин*, Г.К. Будников*,
С.А. Еремин**, Е.В. Супрун*,
А.Р. Исмагилова*

** Казанский государственный университет, Казань, 420008, ул.Кремлевская, 18, Gennady.Evtugyn@ksu.ru*
*** МГУ им. М. В.Ломоносова*

Разработаны иммуносенсоры для определения сульфаметоксазола и цефтазидима в нано- и фемтомолярном диапазоне их концентраций.



Сульфатметоксазол



Цефтазидим

Для получения сигнала на поверхность графитового электрода наносили специфические антитела совместно с пероксидазой хрена и проводили иммобилизацию кросс-сшивкой глутаровым альдегидом. Поверхностное накопление антител в результате взаимодействия с антителами приводило к закономерному изменению амперометрического сигнала, относящегося к пероксидазному окислению гидрохинона и метиленового синего – субстратов пероксидазы. Проведено сравнение чувствительности определения с резльтатами, полученными с помощью ДНК-сенсоров. Показана высокая селективность определения цефтазидима и сульфаметоксазола по отношению к их аналогам - сульфадиазина, сульфамеразина, сульфагуанидина, сульфамеразина и цефиксима.

Исследования проводили при поддержке РФФИ (грант 03-03-32605).

11C26

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОПАМИНА И АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПАЛЛАДИЕМ, РОДИЕМ ИЛИ ИХ СПЛАВОМ

Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова,
А.В. Гедмина, Г.К. Будников

Казанский государственный университет, 420008, ул. Кремлёвская 18,
Larisa.Shaidarova@ksu.ru, Irina.Chelnokova@ksu.ru

Химически модифицированные электроды (ХМЭ) с электрокаталитическими свойствами широко используются для вольтамперометрического определения органических соединений. Для этих целей часто используют электроды, модифицированные платиновыми металлами. При совместном электроосаждении нескольких платиновых металлов часто на поверхности электрода формируются бинарные системы, обладающие более высокой электрокаталитической активностью. Изучено электроокисление аскорбиновой кислоты (АК) и допамина (ДА) на электродах из стеклоуглерода (СУ), модифицированных палладием (Pd-СУ), родием (Rh-СУ) или сплавом из палладия и родия (Pd-Rh-СУ).

Допамин и аскорбиновая кислота на СУ необратимо окисляются в одной и той же области потенциалов (при E ~ 0.7 В). При окислении этих соединений на ХМЭ проявляется избирательное каталитическое действие платиновых металлов: палладий проявляет каталитическую активность при окислении АК, родий – при окислении ДА. На циклической вольтамперограмме окисления АК на электроде Pd-СУ наблюдаются два пика: первый при $E_п$ = 0.35 В, а второй при $E_п$ = 0.65 В. При электроокислении ДА на электроде Rh-СУ на вольтамперограмме регистрируется один пик при $E_п$ = 0.65 В. На электроде Pd-Rh-СУ окисляются АК и ДА. При этом на вольтамперограмме наблюдаются две пары анодно-катодных пиков, отвечающих окислению АК ($E_п$ = 0.25 В) и ДА ($E_п$ = 0.50 В). Раз-

ность потенциалов пиков окисления ДА и АК составляет 250 мВ. Установлено, что сплав Pd-Rh имеет более высокую каталитическую активность по сравнению с индивидуальными платиновыми металлами, что проявляется в увеличении токов пиков окисления субстратов и в уменьшении перенапряжения на 100-150 мВ.

Разработана методика совместного вольтамперометрического определения ДА и АК на электроде Pd-Rh-СУ. При совместном присутствии этих соединений градуировочный график линеен в диапазоне концентраций от 1×10^{-2} до 1×10^{-5} М для ДА и в диапазоне концентраций от 1×10^{-2} до 1×10^{-6} М для АК.

11С27

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ПОЛНЫМ ОТРАЖЕНИЕМ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ОБЪЕКТОВ БИОЛОГИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

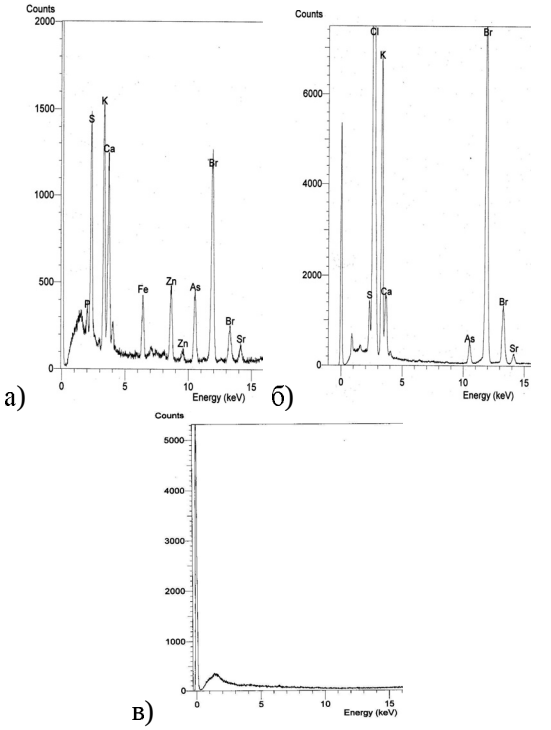
Н.В. Полякова*, А.Ю. Метелев*, А.Ю. Артюков**, В.В. Иваненко

** Институт химии ДВО РАН, 690022, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, :* chemi@online.ru

*** Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН, 690022, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, :* piboc@stl.ru

В настоящее время большой интерес вызывают исследования микроэлементного состава объектов биологического происхождения. Это растительные экстракты, вещества, выделенные из морских организмов, а также биологические жидкости (сыворотка и плазма крови, цельная кровь, моча и др.). Такого рода исследования позволяют выяснить воздействие загрязнения окружающей среды на количественный и качественный элементный состав биологических объектов и их влияние на жизнедеятельность.

В ТИБОХ ДВО РАН проводятся работы по выделению биологически активных веществ из океанического сырья для создания новых лекарственных препаратов и биологически-активных добавок (БАД). Микроэлементный состав этих соединений играет важную роль в биологическом действии на организм человека. Нами был определен микроэлементный состав лекарственного препарата «Гистохром» (в) и промежуточных продуктов (а, б), получающихся на стадиях технологического процесса его выделения из морских ежей, методом рентгенофлуоресцентного анализа на установке TXRF8030C (FEI Company, Germany).



Мы определили, что в этом препарате не содержится макро- и микроэлементов, несмотря на способность гистохрома прочно хелатировать ионы двух и трехвалентных металлов (Fe, Ni, Ca, Mn, Cu и др.). Микроэлементный состав промежуточных продуктов представляет интерес для исследования их биологической активности, так как содержат необходимый человеку набор макро- и микроэлементов с антиоксидантным действием.

Таким образом, использование метода РФА с полным отражением для анализа биологических объектов из океанического сырья позволяет быстро и точно установить их микроэлементный состав, а также чистоту получаемых из них препаратов, используемых в медицинской практике.

11С28

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ ГРУППЫ ФТОРХИНОЛОНОВ МЕТОДОМ ВЭЖХ

С.Е. Сюбаева, В.Л. Дорофеев

ММА им. И.М. Сеченова, Россия, Москва, Никитский бульвар, 13

В настоящее время фторхинолоны находят всё более широкое применение в медицинской практике и, как следствие, больше внимания уделяется вопросам фармацевтического анализа данной группы лекарственных средств.

Актуальной является разработка методик анализа, позволяющих контролировать основные показатели качества фторхинолонов, такие как подлинность, чистота и количественное определение. Оценить препараты одновременно по трем показателям можно методом ВЭЖХ.

Исследования проводились с использованием обращено-фазовой ВЭЖХ. Для определения оптимальных условий проведения анализа осуществляли хроматографирование в двух элюентах: ацетонитрил – вода, подкисленная до pH 2,3 кислотой ортофосфорной (фаза I); ацетонитрил – буферный раствор (калия дигидрофосфат, тетрабутиламмония йодид (ТБАЙ), значение pH раствора доводили кислотой ортофосфорной до 2,5) (фаза II). Соотношения ацетонитрила и водного компонента 25 : 75, 20 : 80, 15 :85. Растворение образцов проводили в воде, этаноле и в 0,01 М растворе кислоты хлористоводородной. Концентрации испытуемых растворов от 20 мкг/мл до 5 мг/мл.

Установлено, что наиболее оптимальные значения эффективности колонки, фактора симметрии и времени удерживания пиков лекарственных веществ наблюдались в фазе II (соотношение компонентов фазы 15 : 85) при хроматографировании 20 мкг/мл растворов фторхинолонов в 0,01 М растворе кислоты хлористоводородной. В связи с тем, что фторхинолоны являются амфолитами, размывание их хроматографических зон в колонке, а следовательно и высокая асимметрия пика, происходит вследствие ионизации молекул компонентами элюента (кислота фосфорная). ТБАЙ (ион-парный реагент), входящий в состав фазы II, подавляет ионизацию, что приводит к улучшению формы пика.

Разработанная методика позволяет проводить анализ фторхинолонов одновременно по трем показателям: подлинность, чистота и содержание действующего вещества.

11С29

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ДИТЕРПЕНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ В *ACONITUM KIRINENSE* МЕТОДАМИ ЛХ-МС И ГХ-МС

Н.А. Сонкина, Л.И. Соколова, П.Г. Горовой, И.Г. Гавриленко

Дальневосточный государственный университет, 690950 г. Владивосток, ул. Октябрьская 27, Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН, sokolova@chem.dvgu.ru

Широкая распространенность растений рода *Aconitum* (борец) и *Delphinium* (живокость), интересные химические особенности дитерпеновых алкалоидов, выделенных их этих растений, а также широкий спектр физиологического действия обуславливают актуальность исследований данной группы алкалоидов.

Целью данной работы являлось изучение состава дитерпеновых алкалоидов в надземной части *Aconitum kirinense*, произрастающего на территории Приморского края.

Алкалоиды экстрагировали этиловым спиртом с последующим фракционированием по полярности различными растворителями. Разделение отдельных фракций алкалоидов проводили методами газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии (GC и HPLC) с масс-спектрометрическим детектированием разделенных пиков и фрагментацией в режимах электронного удара, APCI, API-ES.

Методам LC-MS с фрагментацией в режиме APCI и API-ES в *Aconitum kirinense* идентифицировано 6 дитерпеновых алкалоидов: 8-ацетилэксцельзин, тугиаконитин, акирамин, киринин А, киринин В, лепенин. Эти же соединения идентифицированы и при использовании метода GC-MS. Однако при разделении смеси алкалоидов газохроматографически соединению с m/z 437, идентифицированному как тугиаконитин, соответствовало три хроматографических пика. По-видимому, в исследуемом объекте присутствуют изомеры этого алкалоида. Соединение с m/z 453

также имеет 3 пика. В литературе данные об алкалоиде с такой массой отсутствуют.

Сравнение двух методов разделения и идентификации показало преимущества метода GC-MS. Этот метод позволяет разделить и изомеры исследуемых соединений в отличие от метода жидкостной хроматографии. В результате проведенных исследований в надземной части *Aconitum kirinense* идентифицировано 6 дитерпеновых алкалоидов. Предположено наличие изомеров тугиаконитина, ранее не описанных в литературе.

11С30

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛОМЕФЛОКСАЦИНА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ

Ю.Г. Былинкин*, С.Н. Штыков, Т.Д. Смирнова, Д.А. Жемеричкин**

** Саратовский государственный университет, 410012, Саратов, Московская 155; smirnova@ sgu.ru*
*** ЗАО «Нита-фарм»*

Ломефлоксацин (ЛФ) – препарат антибактериального действия, используемый в медицине, а также в профилактических целях в животноводстве и птицеводстве. Изучение фармакокинетики препарата возможно с помощью простых, высокочувствительных и селективных методов контроля их содержания в различных биологических жидкостях, лекарственных препаратах и пр. объектах. Целью настоящей работы явилось изучение флуориметрических свойств ЛФ и разработка простой и доступной методики определения последнего.

ЛФ обладает собственной флуоресценцией с λ_{max} = 480 нм, которая остается постоянной в широком диапазоне pH от 1 до 10. Линейная зависимость интенсивности эмиссии препарата от его концентрации наблюдалась в диапазоне концентраций $1\cdot10^{-4}$ – $1\cdot10^{-7}$ М. Исследовано влияние природы ПАВ на интенсивность сигнала флуоресценции. В присутствии мицелл неионных (Тритон Х-100), катионных (цетилпиридиния хлорида (ЦПХ), цетилтриметиламмония хлорида (ЦТА) и октадецилтриметиламмония хлорида (ОДЦХ), анионных (додецилбензолсульфоната натрия) ПАВ наблюдалось увеличение эмиссии ЛФ от пяти до двадцати пяти раз.

Спектры поглощения ЛФ показали, что при pH >6 реагент находится в ионизированной анионной форме, которая образует гидрофобный ионный ассоциат с катионами противоионами ПАВ, легко солюбилизируемый мицеллами. Максимальное усиление сигнала (в 25 раз) наблюдалось в присутствии мицелл ОДЦХ. Роль мицелл ПАВ состоит в увеличении устойчивости ионного ассоциата, защите его от влияния тушителей, а также ориентирующем эффекте, позволяющем влиять на место его локализации в мицелле. Чувствительность определения ЛФ минимальна в присутствии катионных ПАВ – ЦПХ. Диапазон определяемых концентраций ЛФ также зависит от природы ПАВ: для ЦПХ он составляет $1\cdot10^{-4}$ – $1\cdot10^{-8}$ М.

Разработана методика определения ЛФ по собственной флуоресценции в мицеллярных растворах.

11С31

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПАВ-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЭМУЛЬСИЙ В ТИТРИМЕТРИИ

А.М. Шевченко, С.А. Куличенко

Киевский национальный университет, кафедра аналитической химии, ул. Владимирская, 64, Киев, 01033, Украина, shevanna@univ.kiev.ua

Последнее время все большее внимание химиков-аналитиков привлекает разработка методик с применением эмульсионных сред на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ). Эмульсии, стабилизированные ПАВ, объединяют в себе свойства водных растворов и органических растворителей. Кроме этого, в таких средах появляются новые характеристики, обусловленные структурообразованием в растворе, что увеличивает их потенциальные возможности, по сравнению с водными и органическими системами.

Нами показана возможность и целесообразность применения эмульсий на основе ПАВ в качестве удобных и экологически безопасных альтернативных сред при алкалиметрическом и ацидометрическом определении высокогидрофобных органических протолитов кислотной и основной природы, в том числе ряда не растворимых в воде фармацевтических препаратов. Традиционно определение таких соединений проводят в средах

органических растворителей. Кроме этого, использование эмульсий также обеспечивает возможность целенаправленного изменения протолитических свойств эмульгированных соединений.

В комплексонометрии использование эмульсий целесообразно при определении гидрофобных металлосодержащих соединений, какими является значительная часть продуктов фармацевтической и косметической промышленности. Кроме этого, благодаря модифицирующему действию на металлохромные индикаторы применение эмульсий на основе ПАВ является эффективным для улучшения контрастности изменения окраски системы в точке эквивалентности.

Показана эффективность применения эмульсий на основе неионных ПАВ при псевдооднофазном определении ионных ПАВ и фармацевтических препаратов солевой природы методом ион-парного титрования, что является нетоксичной и экспрессной альтернативой их определению в средах токсичных органических растворителей.

11С32

ПЕР-6-АМИНО-β-ЦИКЛОДЕКСТРИН И N-(3-СУЛЬФО, 3-КАРБОКСИ)-ПРОПИОНИЛХИТОЗАН – ХИРАЛЬНЫЕ СЕЛЕКТОРЫ В ВЭЖХ

Е.В. Потехина*, И.А. Ананьева*,
С.А. Лопатин**, В.П. Варламов**,
Е.Н. Шаповалова

** Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет; shapovalova@analyt.chem.msu.ru*
*** Центр «Биоинженерия» РАН, г. Москва*

Необходимость разделения стереоизомеров возникает в различных областях химии, биохимии, фармацевтической химии, агрохимической промышленности и в значительной степени связана с их различным биологическим действием. Сложнейшие проблемы определения энантиомерного состава хиральных соединений успешно решаются хроматографическими методами и методом капиллярного электрофореза.

В настоящей работе изучены два хиральных селектора: пер –6 амино-β-циклодекстрин и N-(3-сульфо, 3-карбокси)- пропионилхитозан. Получены хиральные неподвижные фазы с данными селекторами на основе аминопропилсиликагеля и сополимера хлордивинилбензола и полистирола. Хиральные свойства сорбентов исследованы в обращенно-фазовом (ОФ) и полярно-органическом (ПО) вариантах ВЭЖХ на примере производных аминокислот, профенов, и некоторых лекарственных веществ основного характера (флуоксетин, хлорциклизин, тербуталин, пиндолол и др.). В ОФ режиме использовались подвижные фазы с содержанием органического модификатора (метанола, этанола, изопропанола и ацетонитрила) от 10 до 50%, pH и концентрацию буферных растворов варьировали в интервале (3,5 - 6,0) и (0,2 – 1),%, соответственно. С ростом pH и концентрации органического модификатора удерживание уменьшалось, а при увеличении концентрации буферных растворов увеличивалось. Оптимальные результаты по удерживанию и эффективности были получены с использованием подвижной фазы этанол – 1% ацетат триэтиламмония (pH 4,1) (50:50). При переходе к ПО варианту (подвижная фаза: ацетонитрил-метанол с добавками уксусной кислоты и триэтиламина) улучшилась и селективность разделения энантиомеров, и эффективность хроматографической системы. Максимальное число разделений было получено при использовании подвижной фазы - ацетонитрил/метанол/CH_3COOH/триэтиламин (95/5/0,4/0,3).

11С33

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ С ПОМОЩЬЮ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ИММУНОАНАЛИЗА

Н.Р. Муртазина*, И.С. Нестеренко**,
С.А. Еремин **

** Казанский государственный университет, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, mnailya@inbox.ru*
*** Московский государственный университет, 119992, г. Москва, Ленинские горы, МГУ*

Поиск новых методов определения лекарственных препаратов для оценки их качества, а также для определения их содержания в организме человека и животных - актуальная задача в связи с требованиями улучшения качества жизни и увеличения поступлений фальсифицированной продукции на фармацевтический рынок в последнее время.

Предложен вариант иммунохимического анализа с флуоресцентным детектированием

для определения содержания лекарственных препаратов, широко применяемых в ветеринарии, на примере мадурамицина и основных препаратов сульфонамидного ряда – сульфаметазина, сульфадиазина и сульфамеразина. Известно, что остаточные количества этих препаратов в продуктах сельского хозяйства, попадая в организм человека, могут оказывать негативное влияние на здоровье, поскольку способствуют развитию штаммов бактерий, устойчивых к антибиотикам. Для повышения чувствительности анализа варьировали условия проведения анализа (концентрация специфических антител и меченого флуоресцентной меткой антигена) и типы флуоресцентной метки. Предел определения для сульфадиазина и для сульфаметазина с использованием антигенов, меченых 5-([4,6-дихлоротриазин-2-ил]амино)-флуоресцеином, и специфических антител 4.2 нг/мл и 76 нг/мл, соответственно. В анализе с использованием в качестве метки флуоресцеин-5-изотиоцианата был достигнут предел определения 30 нг/мл – для сульфадиазина, 0.16 нг/мл – для сульфамеразина. Предел определения мадурамицина с использованием метки флуоресцеин-тиокарбамил этилендиамина меньше 50 нг/мл.

Метод применен для определения содержания сульфаметазина в таблетках сульфаметазина.

Финансовая поддержка работы осуществлялась при содействии Министерства образования РФ (грант А03-2.11-24) и INTAS (#00-0870).

11С34

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ И АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ

Н.Я. Мокшина, Р.В. Савушкин,
В.Ю. Хохлов, Л.С. Нечаева, О.Н. Хохлова

Воронежский государственный университет, 394006, Воронеж, Университетская пл.,1, vlad@chem.vsu.ru

Во многих лекарственных препаратах и пищевых продуктах совместно присутствуют аминокислоты, витамины и минеральные вещества. Необходимость селективного определения этих компонентов обусловлена возрастающим объемом фальсифицированных лекарств и продуктов питания. Известны методики количественного определения аскорбиновой кислоты и аминокислот. Цель работы – применение спектрофотометрического метода для раздельного определения ароматических аминокислот и аскорбиновой кислоты при их совместном присутствии в растворе.

Изучены спектральные характеристики водных растворов, содержащих ароматическую аминокислоту (фенилаланин, тирозин, триптофан) и аскорбиновую кислоту. Установлены молярные коэффициенты светопоглощения компонентов при характеристических длинах волн, которые для аскорбиновой кислоты при всех длинах волн в несколько раз превышают ε для аминокислот.

Для количественного определения компонентов в модельных смесях применяли метод Фирордта. Получены уравнения для расчета молярной концентрации индивидуальных веществ в двухкомпонентных смесях, содержащих аскорбиновую кислоту и ароматическую аминокислоту. Минимальная определяемая концентрация аскорбиновой кислоты $1{,}14\cdot 10^{-5}$ М. Погрешность определения аминокислот в смеси с аскорбиновой кислотой методом Фирордта не превышает 6 %, аскорбиновой кислоты — 8 %.

Предлагаемая методика применима для раздельного определения аскорбиновой кислоты и аминокислот в лекарственных препаратах и пищевых продуктах в производственных и лабораторных условиях.

11С35

ЭКСТРАКЦИЯ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

Н.Я. Мокшина, Р.В. Савушкин,
В.Ф. Селеменев, В.Л. Скопинцева

Воронежский государственный университет, 394006, Воронеж, Университетская пл.,1, vlad@chem.vsu.ru

Аскорбиновая кислота применяется в качестве компонента в ряде фармацевтических препаратов, содержащих другие вещества. В пищевой промышленности аскорбиновая кислота применяется как добавка для повышения питательности и в качестве антиоксиданта, увеличивающего срок хранения продуктов.

Изучена экстракция аскорбиновой кислоты оливковым маслом при pH 7,0-7,8 и исходной концентрации ее водного раствора 10^{-4}-10^{-6} М. Коэффициент распределения ($4.6\cdot 10^{-3}$) свидетельствует о неэффективности изученной системы для выделения аскорбиновой кислоты

из водных растворов. Для разработки способа извлечения аскорбиновой кислоты из различных сред нами изучено распределение аскорбиновой кислоты в системах водно-солевой раствор - алифатические спирты C_4-C_8.

Надежная корреляция между коэффициентами распределения аскорбиновой кислоты и числом атомов углерода в молекулах спиртов-гомологов позволяет прогнозировать коэффициенты распределения аскорбиновой кислоты, что сделано нами для систем с гептиловым спиртом.

В оптимальных системах (высаливатели – галогениды и сульфаты щелочных металлов, экстрагент – бутиловый спирт) коэффициенты распределения аскорбиновой кислоты составляли 14,7-21,3. Наибольшая эффективность извлечения аскорбиновой кислоты достигается в системах с хлоридами аммония и натрия и сульфатом калия. Коэффициенты распределения и степень извлечения аскорбиновой кислоты снижаются при переходе от низших к высшим спиртам.

Разработан спектрофотометрический метод определения аскорбиновой кислоты в водном и водно-солевом растворах. Исследуемые растворы анализировали на спектрофотометре «Specord M40» (λ= 265 нм). Механизм закрепления аскорбиновой кислоты в органической фазе изучали методом ИК-спектроскопии, образцы готовили в виде тонкой пленки жидкости.

11С36

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУБСТАНЦИИ ЛЕКАРСТВЕННОГО СРЕДСТВА "КЛИМОНТ"

Л.И. Очертянова, А.С. Алиханян, А.В. Стеблевский, К.Г. Федосеев, В.И. Жилов

Институт общей и неорганической химии им.Н. С.Курнакова РАН, Москва 119991, ГСП-1, Ленинский пр-т, 31, ochert@igic.ras.ru

Минеральное сырье месторождения в районе реки Б.Люлья представляет основу для получения субстанции лекарственного средства "Климонт". Знание элементного состава, а точнее содержания микроколичеств на уровне 10^{-4}-10^{-6} масс.%, необходимо для качественной и количественной оценки любого сырья. Полный элементный анализ выполнен методом лазерной масс-спектрометрии (МС) на приборе ЭМАЛ-2. Анализ образцов проведен из прессованных порошков с предварительной пробоподготовкой, включающей операции по очистке образцов. Методом лазерной масс-спектрометрии определено 34 элемента, включая C, F, Cl, S, B. Определение содержания основных наиболее важных элементов, таких как Fe, Cu, Zn, Cd, Pb, As , Hg выполнены атомно-абсорбционным (АА) и атомно-эмиссионным с индуктивно-связанной плазмой (АЭ-ИСП) методами. АА анализ проведен на приборах фирмы Перкин-Элмер ААС-303 в пламени ацетилен-воздух и на ААС-2100 с электротермической атомизацией в графитовой печи HGA-700. Атомно-эмиссионный анализ выполнен на приборе "IRIS Advantage" фирмы "Thermo-Jarrell Ash". Пробоподготовка образцов этими методами была одинаковой: разложение образцов в кислотах с последующим удалением паров кислот и охлаждением раствора. Эталонирование проведено из стандартных растворов для ААС и Государственных стандартных образцов для АЭ-ИСП. По результатам анализа тремя независимыми методами приведены некоторые данные (мас.%):

	МС	ААС	АЭ-ИСП
As	0,0022	0,0021	0,0038
Cd	<0,0002	0,00015	0,00029
Pb	<0,0005	<0,0005	<0,0002
Hg	ниже ПО	ниже ПО	<0,00005

Низкий уровень содержания таких элементов как Cd, Pb, As , Hg в пробах делает пригодным использование данного месторождения как сырьевой базы для производства лекарственного средства "Климонт"

11С37

СОЧЕТАНИЕ ИММУНОФЕРМЕНТНОГО АНАЛИЗА С ФОТОТЕРМИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИЕЙ

Н.В. Попова, О.М. Белова, Д.А. Недосекин, А.В. Брусничкин, М.А. Проскурнин, С.А. Еремин

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119992 ГСП-2, Ленинские Горы, дом 1, строение 3, tanarek@mail.ru; http://tls-msu.narod.ru

Лазерная фототермическая спектроскопия (ФТС) зарекомендовала себя как один из самых чувствительных и недеструктивных методов молекулярной спектроскопии погло-

щения, позволяющий проводить анализ как жидких, так и твердых проб, а также исследование поглощающих слоев на поверхности. К недостаткам ФТС можно отнести малую селективность, что требует дополнительных методов разделения при анализе сложных систем.

Одним из наиболее перспективных подходов является сочетание высокоселективного иммуноферментного анализа (ИФА) с фототермическим детектированием. В данной работе исследовано сочетание ФТС и ИФА на примере определения *п*-аминофенола как одного из ключевых техногенных пирогенов в фармацевтических препаратах на основе парацетамола.

В качестве подложки использовали пластины полистирола, обеспечивающие равномерную эффективную адсорбцию активных антител (Rabbit anti-p-Ap-GA-BSA) и высокую прозрачность для фототермической спектрометрии. Определение *п*-аминофенола основывается на распределении в поверхностном слое окрашенного трейсера TRITC-PAP (обладающий сродством к изучаемым антителам продукт реакции триэтиламинродаминизоцианата и *п*-аминофенола) и неокрашенного определяемого продукта.

Исследования показали отсутствие кроссреактивности между *п*-аминофенолом и матрицей парацетамола, что позвляет использовать найденные условия для прямого определения *п*-аминофенола в фармацевтических препаратах. Зависимости фототермического сигнала образца от соотношения трейсер:*п*-аминофенол позволяют проводить его определение на уровне содержаний порядка 10-100 нг/мл, что на порядок ниже, чем пределы обнаружения, достигнутые фотометрическими и хроматографическими методами его определения в фармацевтических препаратах. Предел обнаружения *п*-аминофенола, определяемый размером перетяжки лазера (пространственным разрешением ФТС), соответствует фемтомолярным абсолютным количествам вещества.

11С38

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ ГРУППЫ ФЕНАМИНА МЕТОДОМ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ДЕСОРБЦИИ-ИОНИЗАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ

А.А. Гречников*, А.С. Бородков*,
С.С. Алимпиев**, С.М. Никифоров**,
Я.О. Симановский**

** ГЕОХИ им.В. И.Вернадского РАН, г.Москва, ул. Косыгина д.19, agrech@bk.ru*
*** ИОФ им.А. М.Прохорова РАН, г.Москва, ул.Вавилова д.38.*

Метод лазерно-индуцированной десорбции-ионизации на поверхности (SALDI) основан на применении материалов с характерным размером поверхностной структурной неоднородности 5-100 нм и используется в масс-спекрометрии для ионизации и десорбции молекул химических соединений при лазерном воздействии. Достоинством метода является высокая эффективность и селективность ионизации.

Метод SALDI применен для определения фенилэтиламина и его производных в лекарственных препаратах. Разработан прототип прибора, содержащий:

- газовый хроматограф для ввода пробы в масс-спектрометр;

- кремниевую подложку с наноструктурной поверхностью, на которой происходит адсорбция и селективная ионизация при лазерном воздействии компонентов анализируемой газовой смеси;

- высокостабильный Nd:YAG лазер с генератором гармоник, излучение которого фокусируется на поверхность подложки;

- линейный времяпролетный масс-спектрометр.

В качестве эмиттеров ионов исследованы кремниевые подложки с различной морфологией поверхностного слоя. Изучено влияние плотности лазерного излучения, длины волны и величины характерного размера поверхностной наноструктуры. Показано, что ионизация идет путем депротонирования адсорбированных на поверхности молекул, а также образования характерных фрагментов. Установлено, что изменение параметров лазерного излучения, а также введение в вакуумную камеру ряда химических соединений (метанола, уксусной кислоты и др.) позволяет проводить направлен-ную фрагментацию определяемых соединений. Анализ масс-

спектра, содержащего ион $(M-H)^+$ и его характерные фрагменты, значительно повышает вероятность идентификации определяемых соединений. Обсуждается возможный механизм ионизации и фрагментации.

В сообщении приведены аналитические характеристики разработанного прибора. Предел обнаружения фенилэтиламина и его производных не превышает 5 нг/мл.

Работа выполнена при поддержке гранта МНТЦ №2551 и грантов РФФИ №02-02-08114 и №02-02-17936.

11С39

ТАУТОМЕРНЫЕ РАВНОВЕСИЯ 5-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛУРАЦИЛА В МИКРОЭМУЛЬСИЯХ

И.В. Богомолова, Л.С. Штыкова, С.Н. Штыков

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия, 410012, Саратов, Астраханская, 83, BogomolovaI@inbox.ru

Микроэмульсии (МЭ) являются одним из наиболее перспективных видов микрогетерогенных самоорганизующихся систем. Они самопризвольно образуются при смешивании соответствующих количеств ПАВ, полярного и неполярного растворителей, иногда ко-ПАВ образуя термодинамически устойчивые среды. Одним из наиболее важных свойств МЭ является их повышенная по сравнению с мицеллами способность солюбилизировать различные вещества. Следствием солюбилизации является сильное изменение микроокружения реагента по отношению к воде, что приводит к изменению его физико-химических свойств.

Одной из важнейших проблем химии нуклеиновых оснований является проблема их таутомерии. Наиболее общепринятая теория спонтанного возникновения мутаций основана на возможности существования оснований в различных таутомерных формах.

Нами изучены таутомерные равновесия 5-гидрокси-6-метилурацила в однофазных прозрачных микроэмульсиях: вода/н-октан/н-пентанол/додецилсульфат натрия (ДДС). Концентрации компонентов в МЭ составляли: ДДС – 7,77 масс. %, пентанол – 14,49 масс. %, н-октан – 15,55 масс. %, вода – 62,19 масс. %. Исследуемая концентрация 5-гидрокси-6-метилурацила составляла 1×10^{-4} М

Установлено, что в микроэмульсиях при увеличении pH наблюдается батохромное смещение максимумов поглощения УФ-спектров. При pH 10 и выше происходит образование двух новых полос. Батохромное смещение связано с переходом дикетонной формы производного урацила в енольную форму. Рассчитаны константы кето-енольного равновесия производного урацила в микроэмульсиях с использованием уравнения $pK_т = -\lg c_{ен}/c_{кет}$.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №04-03-32946-а, №02-03-33029.

11С40

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НОРФЛОКСАЦИНА В ПИТАТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ

С.В. Бельтюкова*, Е.В. Малинка*, В.Д. Бойченко*, О.И. Теслюк**

** Одесская национальная академия пищевых технологий, Канатная, 112,65033, Одесса*

*** Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, 65080, Одесса, Люстдорфская дорога,86; antonovich@te.net.ua*

В медицинской и ветеринарной практике в последнее время широкое применение нашли фторированные хинолонкарбоновые кислоты – фторхинолоны, являющиеся антибактериальными препаратами широкого спектра действия. Разработано большое число методик по обнаружению и количественному определению фторхинолонов: высокоэффективная жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, вольтамперометрия. Все эти методы требуют дорогостоящего оборудования, и проблема быстрого и более простого определения антибиотиков этого класса в различных объектах остается актуальной.

Целью данной работы являлась разработка методики определения одного из фторхинолонов – норфлоксацина (НФ) в питательных средах. НФ образует с ионом Tb(III) комплексное соединение с соотношением компонентов 1:2, в котором осуществляется эффективный перенос энергии возбуждения от лиганда к иону лантанида. Наибольшая интенсивность люминесценции ($I_{люм}$) Tb(III) в комплексе наблюдается в нейтральных растворах при pH 6,8-7,1. Анионные поверхностно-активные вещества (АПАВ) – натриевые соли алкилсульфатов – вызывают воз-

растание $I_{люм}$ в 200-235 раз. Усиление аналитического сигнала объясняется внутрисферной координацией АПАВ, уменьшением степени гидратации иона лантанида и, соответственно, уменьшением безызлучательных потерь энергии возбуждения.

Изучено влияние компонентов питательных сред на $I_{люм}$ Tb(III). Линейная зависимость $I_{люм}$ Tb(III) от содержания норфлоксацина наблюдается в интервале концентраций последнего 0,03-0,5 мкг/мл. Изучены также люминесцентные свойства комплекса на ксерогеле, модифицированном ионами Tb(III). На основании проведенных исследований разработана методика тест-определения норфлоксацина в питательных средах с пределом обнаружения 0,01 мкг/мл.

11С41

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕНТАМИЦИНА И КАНАМИЦИНА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ

В.В. Барагузина, Е.Г. Кулапина

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 г. Саратов, ул. Астраханская, 83, kulapinaeg@mail.ru

В настоящее время для определения аминогликозидных антибиотиков в лекарственных формах применяют различные физико-химические методы: микробиологические, спектроскопические, хроматографические и электрохимические. Нами предложена методика спектрофотометрического определения гентамицина и канамицина в лекарственных формах.

Для разработки методик определения гентамицина и канамицина в лекарственных формах необходимо учитывать состояние антибиотиков в водных растворах. Проведенное в настоящей работе спектрофотометрическое исследование отдельных серий гентамицина сульфата («Дальхимфарм», «Феррейн») различных сроков хранения свидетельствует о непостоянном составе исследуемых препаратов: λ_{max} находится в пределах 270-295 нм; оптическая плотность в максимуме колеблется от 0,3 до 0,9. Растворы гентамицина сульфата различных производителей отличаются по кислотности (pH 3,40–4,64), которая изменяется при хранении; оптическая плотность при этом возрастает. Значение pH канамицина со временем и разведением практически не меняется и составляет ~6,2.

Спектрофотометрическое определение гентамицина и канамицина в фармацевтических препаратах основано на реакции осаждения азокрасителя кислотного черного С (КЧС) в кислой среде. Осаждение азокрасителя аминогликозидами проводится при pH 3,0, соотношение компонентов КЧС : антибиотик для гентамицина – 5:1; для канамицина 4:1. Образование труднорастворимых соединений наблюдается сразу после сливания реагентов, через 2-3 ч происходит полное осаждение аминогликозидов при концентрации 10^{-3} М и при концентрации КЧС 5×10^{-3} М. Определение гентамицина и канамицина в лекарственных формах проводили по градуировочному графику. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,04.

11С42

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕАКЦИЙ КОНДЕНСАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ С ЗАМЕЩЕННЫМИ АНИЛИНА В ОРГАНИЗОВАННЫХ СРЕДАХ НА ОСНОВЕ а-ПАВ

С.Ю. Доронин*, Р.К. Чернова*, Н.Н. Гусакова**

** Саратовский государственный университет им.Н. Г.Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская 83, химический факультет*
*** ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ им. Н.И. Вавилова» 410600, Саратов, Театральная пл. 1*
DoroninSU@mail.ru, ChernovaRK@info.sgu.ru

В настоящее время существует ряд источников антропогенного поступления замещенных анилина (ЗА), являющихся канцерогенами, в окружающую среду и организм человека. Поэтому актуальна проблема аналитической диагностики малых количеств ЗА. В настоящей работе приведены основные научные результаты нового подхода к решению этой проблемы, связанного с применением организованных сред на основе а-ПАВ для оптимизации аналитических эффектов реакций. Основные научные результаты:

- разработка подходов и методических приемов анализа ЗА, основанных на мицеллярно-каталитическом эффекте а-ПАВ на реакцию образования азометинов;

- совокупность данных экспериментального изучения систем

ЗА - ароматический альдегид методами УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии, потенциометрии, изучения кинетики реакций в водных и организованных средах;

-создание комплекса современных аналитических методик определения ЗА в организованных средах, позволяющих определять их фотометрическим методом на уровне долей ПДК;

- разработка различных аспектов практического использования новых методик для определения ЗА в лекарственных препаратах и биологических жидкостях, объектах окружающей среды и агропромышленного комплекса.

Показана роль результатов аналитических определений ПАА медицинского, промышленного и сельскохозяйственного назначения для решения актуальных вопросов фармакокинетики, диагностики состояния объектов окружающей среды и средств защиты растений.

Разработанные способы диагностики ЗА отличаются низким пределом обнаружения (доли ПДК), воспроизводимостью результатов, погрешностью определения (3-8 %). Методики реализованы при анализе агрохимических, фармацевтических объектов и объектов окружающей среды.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 04-03-33077.

11С43

КОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ С ВКЛЮЧЕННЫМИ ПЛАТИНОВЫМИ МЕТАЛЛАМИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИСТЕИНА

Л.Г. Шайдарова, Л.Н. Давлетшина, А.А. Галкина, Г.К. Будников

Казанский государственный университет, 420008, ул. Кремлёвская 18, Larisa.Shaidarova@ksu.ru

Металлы платиновой группы широко известны как катализаторы в различных электрохимических реакциях. При этом каталитическая активность металла значительно зависит от способа его закрепления на поверхности электрода. Включение металлов платиновой группы в состав проводящих полимерных пленок приводит к увеличению каталитической активности и стабильности работы этих электродов.

Изучено электроокисление цистеина на графитовых электродах, модифицированных электроосажденными металлами платиновой группы (Ru, Rh, Pd, Pt). Установлено, что среди рассматриваемых металлов каталитическую активность по отношению к цистеину проявляют частицы Ru, Pd и Pt. Электрокаталитический эффект проявляется в многократном увеличении токов пиков окисления медиатора в присутствии субстрата и в уменьшении перенапряжения окисления цистеина. Больший прирост тока ($i_{кат}/i_{мод} = 4$, где $i_{мод}$ и $i_{кат}$ - токи окисления модификатора в отсутствие и в присутствии цистеина) зафиксирован на электроде с кристаллитами Pd, а наибольшее смещение потенциала ($\Delta E = E_{Cys} - E_{кат} = 0.30$ В, где E_{Cys} и $E_{кат}$ - потенциалы окисления цистеина на немодифицированном и модифицированном электроде) на электроде с осадком Ru. Электроосаждение металла проводили электрохимически. Регистрацию вольтамперограммы на электродах с осадками Pd и Pt проводили в кислой среде, на электроде с Ru - в щелочной. С целью применения рассматриваемых ХМЭ для анализа биологических жидкостей с нейтральными значениями pH электрод покрывали нафионовой пленкой, но в этом случае наблюдалось уменьшение каталитического тока. Использование композитного пленочного электрода на основе нафионовой пленки с электроосажденными частицами металлов приводит к увеличению каталитического тока и повышению стабильности каталитического отклика модифицированного электрода в различных средах. Лучшие аналитические и метрологические характеристики получены на электроде, модифицированном осажденными частицами палладия. Линейная зависимость тока окисления цистеина на этом электроде от его концентрации наблюдается в интервале от 1×10^{-6} М до 1×10^{-2} М.

11С44

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТОМ НИКЕЛЯ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ

Л.Г. Шайдарова, Л.Н. Давлетшина, Е.А. Дружина, Г.К. Будников

Казанский государственный университет 420008, ул. Кремлёвская 18, Larisa.Shaidarova @ksu.ru

Количественное определение биологически активных соединений таких, как аминокислоты, углеводы, витамины и др., является важной задачей аналитической химии, так как для охраны здоровья человека необходимо контролировать содержание этих соединений в биологических жидкостях, пищевых продуктах и фармпрепаратах. Для этих целей используют различные методы, в том числе и вольтамперометрию с химически модифицированными электродами (ХМЭ) на основе переносчиков электронов.

В настоящей работе рассмотрены способы получения, электрохимические свойства гексацианоферрата(III) никеля(II) (NiГЦФ), осажденного на поверхности графитового электрода, и каталитическая активность полученного ХМЭ при окислении глюкозы.

На графитовых электродах глюкоза не окисляется при любых значения pH. На циклической вольтамперограмме, полученной на ХМЭ в растворе 0.1 М КОН, наблюдается обратимый пик при потенциале 0.6 В , характерный для редокс-перехода: Ni^{2+} Ni^{3+} + e. При окислении глюкозы на ХМЭ на основе NiГЦФ наблюдается увеличение тока окисления модификатора при Е +0.6 В. Прирост тока зависит от концентрации субстрата, то есть на ХМЭ происходит электрокаталитическое окисление глюкозы как по току, так и по потенциалу. При окислении глюкозы на электроде с электроосажденными частицами никелем или покрытом пленкой гексацианоферрата(III) железа(II) каталитический эффект не обнаружен.

Линейный график зависимости тока пика окисления глюкозы ХМЭ на основе NiГЦФ от его концентраций лежит в области (1×10^{-7} – 1×10^{-4}) моль/л. Уравнение регрессии имеет вид: $I = (1.51\pm0.03)\times10^{2} + (5.8\pm0.6)\times10^{5}\times c$ (I, мкА, *c*, моль/л). Нижняя граница определяемых содержаний не превышает 5×10^{-8} моль/л. Воспроизводимость сигнала S_r = 3.2 (для *c* = 1 мкМоль/л, n =10).

11С45

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИТЕТРАЦИКЛИНА С ПОМОЩЬЮ ХЕЛАТА ЕВРОПИЯ С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ В МИКРОЭМУЛЬСИЯХ НА ОСНОВЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

И.В. Богомолова, Ю.Г. Былинкин, С.Н. Штыков, Т.Д. Смирнова

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83; bogomolovai@inbox.ru

Одним из наиболее эффективных способов регулирования свойств и реакционной способности реагентов является изменение природы растворителя. Наряду с гомогенными водными, водно-органическими и неводными растворителями для этих целей применяют различные типы микрогетерогенных организованных сред. Одной из таких сред являются микроэмульсии, важнейшее свойство которых - способность к солюбилизации и сильному изменению микроокружения и физико-химических свойств различных веществ.

Группа производных тетрациклинов включает соединения, с конденсированной четырехциклической системой, характеризующейся единым широким антимикробным механизмом действия. Одним из перспективных методов определения тетрациклинов является флуориметрический, основанный на образовании хелатов с ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) и возникновении сенсибилизированной флуоресценции.

Изучено влияние мицеллярных растворов додецилсульфата натрия (ДДС) и микроэмульсий на основе ДДС на интенсивность флуоресценции хелата. Найдены оптимальные условия комплексообразования, кислотность, время, порядок приготовления растворов, влияние природы буферного раствора. Оптимальная флуоресценция наблюдалась при использовании боратного буферного раствора при pH~8. При варьировании типа микроэмульсий вода/масло выбран состав с наибольшей интенсивностью флуоресцен-

ции. Поскольку максимум излучения приходится на обращённую микроэмульсию, то хелат, вероятно, солюбилизируется в водном ядре. Найден интервал линейности градуировочного графика для определения окситетрациклина в микроэмульсионых системах, проведено сравнение с мицеллярной средой на основе ДДС.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 04-03-32946-а.

11С46

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БЕТА–КАРОТИНА В БИОМАССЕ ГРИБА *BLAKESLEA TRISPORA*

Л.Ю. Карнаухова, Т.С. Чмиленко, Л.П. Жук, Ф.А. Чмиленко

Днепропетровский национальный университет, 49050 г. Днепропетровск, ул. Научная, 13, analyt@ff.dsu.dp.ua

Из 600 природных каротиноидов особое место играет бета–каротин. Наряду с общеизвестным его действием как провитамина А, он обладает антимутагенной активностью, противоопухолевыми и радиопротекторными свойствами.

Известно, что бета–каротин продуцируется различными микроорганизмами, дрожжами, микобактериями, грибами и некоторыми бактериями.

Существует много методик определения бета–каротина в различных объектах, но все они неприменимы для исследуемого объекта. Поэтому целью данной работы является разработка спектрофотометрической методики определения изомера бета–каротина. Для интенсификации экстракции бета–каротина из биомассы гриба *Blakeslea trispora* использовали ультразвуковые колебания с частотой 22 кГц в течение 10 минут. Полученный экстракт оставляли кристаллизоваться в течение суток, после чего пигменты разделяли методом тонкослойной хроматографии в закрепленном и незакрепленном слоях.

В качестве закрепленного слоя использовали силикагель марки Silufol UV 254, а в качестве незакрепленного – силикагель марки Силикагель ЛС 5/40μ с 13% гипса. Элюентом служила смесь растворителей: хлороформ – гексан – этиловый спирт в определенном соотношении. В результате хроматографирования получено 5 индивидуальных пятен, одним из которых является бета-каротин с R_f=0,90 (свидетелем служил чистый препарат бета–каротина).

Спектрофотометрические исследования полученного изомера бета-каротина говорят о получении транс – бета–каротина с максимумами поглощения в видимой области: 425, 450 и 475 нм и в ультрафиолетовой области 270 и 340 нм в гексане.

Таким образом, в результате экстракции под воздействием ультразвука, кристаллизации и хроматографирования разработана спектрофотометрическая методика определения транс – бета–каротина в биомассе гриба *Blakeslea trispora*.

11С47

ФЕРМЕНТАТИВНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЯДА ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

А.В. Кирейко, М.А. Каркешкин, А.Е. Оболочкова, И.А. Веселова, Т.Н. Шеховцова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, 119992 Москва, Ленинские горы shekhov@analyt.chem.msu.ru

Известно, что многие лекарственные препараты являются субстратами либо эффекторами (ингибиторами или активаторами) ферментов. При этом ферментативные методы определения субстратов отличаются, как правило, высокой селективностью, но относительно невысокой чувствительностью. Один из приемов повышения чувствительности определения субстратов – проведение ферментативных реакций в присутствии ПАВ. Нами установлено, что введение 0,1 мМ додецилсульфата натрия (ДДС) в катализируемую пероксидазой реакцию окисления пероксидом водорода *о*-дианизидина приводит к стабилизации промежуточного продукта реакции. Спектрофотометрическая регистрация (при λ=390 нм) скорости накопления этого, а не конечного продукта окисления существенно повышает чувствительность определения ($C_н$ = 5 мкМ) основного субстрата пероксидазы - пероксида водорода.

Аналогичный подход (стабилизация промежуточного продукта окисления *о*-дианизидина) позволил в 2,5 раза повысить чувствительность определения цистеина (субстрата) и сульфаниламида (ингибитора пероксидазы)

по сравнению с аналогичными методиками в отсутствие ДДС и расширить на порядок диапазоны линейности градуировочных зависимостей.

Проведение той же индикаторной реакции в среде обращенных мицелл ДДС (состав среды: вода-гептан-бутанол-ПАВ) позволило снизить нижние границы определяемых содержаний имидазола (активатора пероксидазы) и сульфаниламида до 10 и 20 мкМ соответственно.

Весьма эффективным приемом повышения чувствительности определения пероксида водорода явилось варьирование условий проведения катализируемой пероксидазой реакции окисления люминола пероксидом водорода с хемилюминесцентным контролем ее скорости. Так, детальное исследование влияния природы, pH и концентрации буферных растворов на скорость этой реакции показало, что 0,05 М пирофосфатный буферный раствор (pH 8,5) оптимален для определения пероксида водорода с C_{min} = 9 нМ.

11С48

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПАТРОНОВ ДИАПАК ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЦЕФАЛОСПОРИНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ

Л.И. Соколова, И.В. Чучалина, А.В. Машкина

Дальневосточный государственный университет, 690950 г. Владивосток, ул. Октябрьская, д. 27, sokolova@chem.dvgu.ru

В качестве высокоэффективных противоинфекционных средств в медицинской практике широко используются цефалоспориновые антибиотики. В настоящее время применяются антибиотики третьего и четвертого поколения.

Определение остаточных количеств многих из них в биологических объектах – актуальная задача, сложность которой, прежде всего, состоит в пробоподготовке. Необходимо использовать методы, позволяющие сконцентрировать вещество в приемлемых для анализа концентрациях. В последнее время развивается новое направление в концентрировании органических веществ – использование концентрирующих патронов. Это значительно сокращает время анализа, что особенно важно для лекарственных препаратов, так как с течением времени их содержание в биологическом образце уменьшается. Использование данного метода позволяет повысить степень извлечения и очистить пробу от эндогенных веществ, последнее продлевает срок службы хроматографической колонки.

Целью нашей работы является исследование возможности применения концентрирующих патронов ДИАПАК для экстракции антибиотиков различных классов, с последующим определением их методом ВЭЖХ. Исследована сорбция антибиотика цефазолина в статических условиях на патроне Диапак C_{16}. Вид кривой приближается к кривой сорбции, описываемой уравнением Ленгмюра: начальный участок близок к прямой линии, а при больших концентрациях наблюдается выход на насыщение. Значение коэффициента распределения в выбранном диапазоне концентраций составило 5,03 ± 2,1 мл/г. С увеличением концентрации наблюдается значительный разброс данных, поэтому коэффициент распределения был рассчитан для сравнительно высоких и небольших (в пределах терапевтических доз) концентраций антибиотиков и составил 6,03 ± 1,46 мг/л и 3,6 ± 0,1 мг/мл, соответственно. Исследован процесс сорбции цефазолина и левомицетина сукцината в динамических условиях на патронах Диапак C_{16} и Диапак-амин. Степень извлечения исследуемых антибиотиков с патрона Диапак C_{16} выше, чем с патрона Диапак-амин и составляет 96% для цефазолина и 86% для левомицетина сукцината.

Секция 12.
Анализ в медицине и биологии

Устные доклады

12У1

АНАЛИТИЧЕСКАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ КЛИНИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРНОЙ ДИАГНОСТИКИ

А.Л. Лобачев, С.В. Колоскова

Самарский государственный университет, 443011, г.Самара, ул.акад.Павлова,1 diacenter@sama.ru

Одной из актуальных задач медицины является ранняя (до появления клинических симптомов) диагностика расстройств здоровья. Нами разработана и апробирована система обработки результатов хроматографического и спектрофотометрического определения ряда ключевых веществ в биологических жидкостях человека, позволяющая отнести объект исследования к одной из заданных групп риска.

Спектрофотометрическим методом с использованием различных органических реагентов определялось содержание кальция, неорганического фосфата, креатинина, холестерина, триглицеридов, а также активность аланиновой, аспарагиновой трансаминаз и щелочной фосфатазы в сыворотке крови человека. Также нами была произведена оценка экскреции кальция и фосфора по отношению к экскреции креатинина в утренней порции мочи. Методами тонкослойной и газовой хроматографии определялось содержание в плазме крови миристиновой, пентадекановой, пальмитиновой, пальмитолеиновой, олеиновой, стеариновой и арахидоновой высших жирных кислот. Применение метода высокоэффективной жидкостной хроматографии позволило проводить одновременное определение в плазме крови холестерина и катехоламинов: адреналина, норадреналина, дофамина.

Исследовано 388 образцов сыворотки, 219 мочи и 124 плазмы крови человека. Анализ полученных данных дает возможность разделить массив исследованных образцов на 3 основные группы, соответствующие определенному уровню состояния эндокринной системы обследуемых.

Показано, что анализ совокупности результатов определения указанных веществ в биологических жидкостях человека с использованием метода распознавания образов позволяет проводить раннюю диагностику целого ряда эндокринных расстройств, а также осуществлять мониторинг лечения без дополнительного применения методов функциональной диагностики. Полученные результаты хорошо соотносятся с заключениями лечащих врачей.

12У2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ В АНАЛИЗЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Х.З. Брайнина

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

Болезни, синдромы и патологические состояния, в частности, могут быть вызваны избытком, дефицитом или дисбалансом микроэлементов в организме человека, нарушением антиоксидантного статуса (оксидантным стрессом), соотношением концентраций соединений, содержащих тиольные и дисульфидные группы. Содержание мочевины, в частности, в диализной жидкости является диагностическим параметром эффективности гемодиализа. Определение перечисленных параметров в стрессовых для организма ситуациях (гемодиализ, хирургические вмешательства, заболевания) дало бы врачу весьма важную, своевременную и полезную информацию. Поскольку трудно в обозримые сроки и при современном состоянии электрохимической и биосенсорной техники ожидать создания мультисенсора, способного селективно реагировать на многочисленные реакции свободных радикалов, тиолсодержащих белков, низкомолекулярных тиолов, ферментов и других соединений, мы полагаем разумным решать эту сложную задачу шаг за шагом.

Большое место в анализе биологических объектов занимают биосенсоры, включающие в качестве распознающего агента биологически активный материал: ферменты, антигены, антитела. В настоящей работе предлагается подход к разработке толстопленочных сенсоров, основанных на химических реакциях. В качестве примера рассматриваются потенциометрические и вольтамперометрические сенсоры для определения анти-

оксидантной активности, тиолдисульфидного равновесия и мочевины в биологичечких объектах.

В качестве сигналобразующей реакции для определения АОА используется окисление-восстановление компонентов медиаторной системы в результате взаимодействия с определяемым антиоксидантом (аскорбиновая кислота, пирокатехины, рутин, кофейная кислота и др.). По изменению ЭДС пары screen-printed электродов (Pt-Ag) рассчитывается АОА. Для анализа цельной крови и её фракций предлагаются толстопленочные графитсодержащие электроды, модифицированные нерастворимым нетоксичным соединением ртути (ТМГЭ).

Сигналообразующей реакцией в определении тиольных соединений является восстановление ионов кадмия на поверхности толстопленочного модифицированного электрода каломелью. Концентрация определяемого вещества в растворе определяется по понижению тока восстановления ионов кадмия, которые связываются в растворе: в нерастворимые тиолаты. Источником информации о концентрации мочевины является каталитический ток, возникающий в результате взаимодействия мочевины с каталитической системой, введенной в объем углеродсодержащего screen-printed электрода. Предложенные сенсоры и методы использованы для анализа диализной жидкости, плазмы крови, пищевых продуктов.

В работе представлены результаты, полученные группой сотрудников Уральского Государственного Экономического Университета и ИНХ СО РАН, которые выражают глубокую признательность МНТЦ за финансовую поддержку Проекта 2132.

12У3

ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ОЦЕНКЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ ЕМКОСТИ НЕКОТОРЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Г.К. Зиятдинова*, Г.К. Будников*, В.И. Погорельцев**

** Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18*

*** Казанский государственный медицинский университет, Ziyatdinovag@mail.ru*

В настоящее время наблюдается рост интереса к изучению свободных радикалов в живых системах. Защита организма от влияния свободных радикалов осуществляется антиоксидантами. Существующие в мире способы контроля антиоксидантов в биообъектах основаны на применении хроматографических, фотометрических и хемилюминесцентных методов, которые являются достаточно трудоемкими и дорогими, поскольку основаны на использовании сложной аппаратуры и реактивов. В связи с этим разработка электрохимических методов оценки интегральной антиоксидантной емкости (АОЕ) цельной крови и плазмы несомненно актуальна.

Предложен способ кулонометрического определения АОЕ биологических жидкостей с помощью электрогенерированного брома. Метод апробирован на большом числе волонтеров и пациентов с различными патологиями.

Установлено, что компоненты плазмы крови окисляются на стеклоуглеродном электроде на фоне фосфатного буферного раствора с образованием вольтамперограммах волны или пика, ток которых отражает концентрацию антиоксидантов, а положение их на оси потенциалов характеризует восстанавливающую способность антиоксидантов. Величины АОЕ, полученные кулонометрически и вольтамперометрически, коррелируют между собой (R=0,9905).

Разработан вольтамперометрический способ определения АОЕ плазмы крови по ее реакции с электрохимически генерированными супероксид анион-радикалами. За аналитический сигнал принят относительный прирост тока первой волны восстановления кислорода в присутствии плазмы.

Работа поддержана грантом АНТ № 07-7.3-176, программами "Университеты России" 06.01.004 и Basic Research and Higher Education (BRHE), REC-007.

12У4

ТЕОРИЯ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОНКОСЛОЙНОЙ ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Е.А. Гурковская

Московский государственный университет технологий и управления, 109803, Москва, Земляной Вал, 73.

Определены основные параметрические зависимости процесса тонкослойной эксклюзионной хроматографии (ТСЭХ). Предложены две модели процесса – идеальная и ре-

альная, определяющая частные случаи. Изучены сравнительные характеристики механического и химического ситового процессов. Определены особенности диффузионно-сорбционной кинетики процесса ТСЭХ, определяющие поведение молекул в слое сорбента, которая характеризуется межфазовым обменом с описанием возможных частных случаев. Исследованы закономерности формирования хроматографических зон с учетом квазидиффузионной кинетики процесса и градиента концентрации определяемого вещества, а также влияние диффузионного, конвективного и сорбционного факторов, определяющих долевое участие в формировании хроматографических зон. Объяснено формирование зон по отношению осей эллипса (а/б) на примере полиэтиленгликолей (ПЭГ) с разными молекулярными массами на сорбентах G-50, G-100, G-200.

Изучена динамика скоростных процессов в ТСЭХ с помощью уравнения Д. Бернулли. Установлено, что скорость подвижной фазы, как один из основных факторов эффективности разделения компонентов можно оптимизировать по двум параметрам: вязкости и геометрическому давлению. Определен параметр, позволяющий прогнозировать результаты разделения и оценивать процесс в целом по классификационным признакам, используемым для составления спектральных характеристик – угол наклона (β). Изучены термодинамические и кинетические процессы конформаций белков и их связь с биологическими функциями. Определена роль энтропии в процессе ТСЭХ биополимеров. Установлены факторы, определяющие конформационную устойчивость белков в воде и смешанных водных растворителях. Определено значение термина развертывание и переходы развертывания, применительно к белкам. Исследованы особенности колебательных процессов в биосистемах и их влияние на хроматографическое поведение белков в процессе ТСЭХ.

12У5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИТЕЛ ПРОТИВ АНТИГЕНА *CANDIDA ALBICANS* С ПОМОЩЬЮ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ИММУНОФЕРМЕНТНОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ ПЛАТИНОВОГО ПЛАНАРНОГО ЭЛЕКТРОДА

Г.Р. Сафина*, Э.П. Медянцева*, О.Г. Фомина*, Н.И. Глушко**, Г.К. Будников*

** - Казанский государственный университет, 420008 г. Казань, ул. Кремлевская, 18, gulnara207@hotmail.com*

*** - Казанский НИИ эпидемиологии и микробиологии, 420015 г. Казань, ул. К. Маркса, 67*

Показана возможность определения иммуноглобулинов класса G и E (Ig G и Ig E) к антигену *Candida albicans* с помощью амперометрического иммуноферментного сенсора (ИФС).

Для получения биочувствительной части иммуносенсора проводили совместную иммобилизацию холинэстеразы (ХЭ) и антигена (Аг) *Candida albicans* на поверхность платинового планарного электрода. Для выбора условий функционирования аналитических устройств варьировали состав матричного компонента, pH буферного раствора, разведение антител. В качестве матричного компонента использовали бычий сывороточный альбумин и нитрат целлюлозы. Иммуносенсор на основе бычьего сывороточного альбумина обладал лучшими свойствами. Изучение каталитической активности фермента при его совместной иммобилизации с антигеном показало, что холинэстераза проявляет максимальную каталитическую активность в среде фосфатного буферного раствора при pH 7.5±0.05. При изготовлении биочувствительной части ИФС использовали антигены концентрацией 0.09, 0.045, 0.018 и 0.009 мг/мл. Наилучшие аналитические характеристики демонстрировал иммуносенсор с концентрацией Аг 0.009 мг/мл. Интервал рабочих концентраций 1×10^{-2} - 1×10^{-11} мг/мл, нижняя граница определяемых концентраций антител - 7×10^{-12} мг/мл. Значения констант Скэтчарда определенные в изучаемых условиях $K_{a1} = (1.4\pm0.5)\times10^{10}$, $K_{a2} = (1.8\pm0.2)\times10^{9}$, $K_{a3} = (8.4\pm0.3)\times10^{7}$ $(мг/мл)^{-1}$.

Оценена возможность использования разработанного амперометрического иммуносенсора для определения Ig G и Ig E в сыворотках крови пациентов, страдающих кандидозами различной степени тяжести.

Показана возможность проведения дифференцированного анализа общего количества антител и иммуноглобулинов класса Е.

12У6

ФЕРМЕНТАТИВНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА И МАГНИЯ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

А.М. Жаворонкова, С.В. Мугинова, И.А. Веселова, Т.Н. Шеховцова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, 119992 Москва, Ленинские горы shekhov@analyt.chem.msu.ru

Для диагностики цинк- и магний-дефицитных состояний у человека перспективно использование щелочных фосфатаз, выделенных из кишечника цыпленка(I) и тонкой кишки гренландского тюленя(II), содержащих в каталитических центрах ионы цинка, а в аллостерических - магния. Эти металлы являются кофакторами щелочных фосфатаз и играют важную роль в проявлении ими каталитической активности.

Установлено, что ионы цинка ингибируют обе щелочные фосфатазы в реакции гидролиза *п*-нитрофенилфосфата; наибольшей чувствительностью к его действию обладает щелочная фосфатаза (II). Ионы магния не влияют на активность фермента (II) и значительно активируют щелочную фосфатазу (I). Обнаруженные эффекты положены в основу ферментативных методик определения цинка и магния с $c_н$ 0,01 мкг/мл и 0,6 нг/мл соответственно. Разработана также высокоселективная методика определения цинка ($c_н$=0,01 мкг/мл) по его реактивирующему действию на апофермент щелочной фосфатазы (II), полученный с использованием ЭДТА.

Повысить чувствительность определения цинка в 10 раз удалось при использовании препарата щелочной фосфатазы (II), иммобилизованного на пенополиуретане (ППУ). При иммобилизации фермента на ППУ повышается его стабильность при хранении (с 7 дней до 400), а также, благодаря высокой сорбционной емкости ППУ, достигается эффект микроконцентрирования цинка на носителе. Тест-определению 0,1 нг/мл цинка с визуальным детектированием мешает лишь магний при $5 \cdot 10^5$-кратных избыточных количествах.

Разработанные ферментативные методики использованы для определения цинка в сыворотке крови (8,04±0,02; 9,20±0,01 и 6,80±0,40, P=0,95, *n*=6) и магния в моче (14,4; 20,88; 21,00; 27,00; 12,60; 10,80 мг/сут). Найденные содержания цинка соответствуют нижней границе его нормального содержания в крови здоровых людей, а результаты определения магния указывают на существенный недостаток его в организме пациентов (норма 100-300 мг/сут).

12У7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛЮКОКОРТИКОСТЕРОИДОВ В ПЛАЗМЕ И СПИННОМОЗГОВОЙ ЖИДКОСТИ У ДЕТЕЙ ПРИ ОСТРЫХ ЛИМФОБЛАСТНЫХ ЛЕЙКОЗАХ МЕТОДОМ ЖХ-МС

А.В. Шпак*, А.В. Пирогов*, О.А. Шпигун*, Г.М. Парошин**, А.И. Карачунский**

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

*** НИИ детской гематологии, Москва,*

Современные методы лечения при лейкозах отличаются применением программ, составленных в зависимости от патоморфологических форм, особенностей течения заболевания. Это позволило добиться ремиссии у 80-95%. Основное в лечении – цитостатическая терапия, направленная на уничтожение опухолевых клеток, так же, все протоколы лечения полихимиотерапии включают глюкокортикостероиды (ГКС) - преднизолон, метилпреднизолон, дексаметазон.

Нередко возникают осложнения, связанные по предположению ряда врачей, с побочным действием ГКС. Среди таких осложнений отмечаются: экзогенный гиперкортицизм, язвы, остеопороз, артериальная гипертензия и др. Однако еще не до конца ясны патогенетические механизмы контринсулярного действия ГКС.

Для определения содержания ГКС в плазме и спинномозговой жидкости (ликворе) у детей при лейкозе была предложена методика, основанная на использовании жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Предварительная пробоподготовка включала осаждение протеинов, центрифугирование и твердофазную экстракцию. Хроматографическое разделение проводили на колонке Кромасил С18 (100×2.1 мм,

5 мкм) в изократическом режиме элюирования, подвижная фаза (35/65 ацетонитрил/вода). Масс-спектрометрическое детектирование выполняли в режиме сканирования выделенных ионов, по три характеристических иона для каждого ГСК. Предел обнаружения составил 80 пг/мл. Диапазон определяемых концентраций 0.2-1000 нг/мл.

Найдено, например, что содержание метилпреднизолона в пробах пациентов, принимающих по 120 или 60 мг/м2 препарата в день, составляет в плазме от 1.2 до 458 нг/мл, в ликворе 0.4-14 нг/мл. В ряде случаев при приеме одинаковой дозы содержание метилпреднизолона отличалось у разных пациентов на один–два порядка.

СТЕНДОВЫЕ СООБЩЕНИЯ

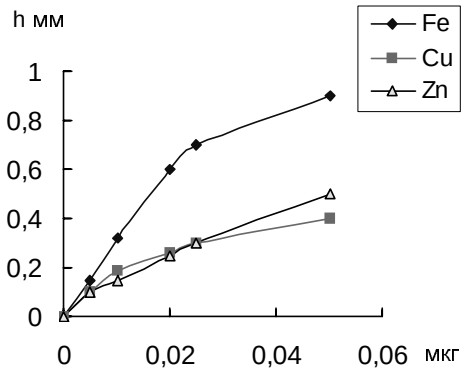
12C8

ИЗУЧЕНИЕ ОБМЕНА МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ПРОГРЕССИРУЮЩЕЙ МИОПИИ

Е.Н. Иомдина*, А.В. Лазук*,
В.М. Островская**

** Московский НИИ глазных болезней им.Гельмгольца, Россия 103064, г. Москва, Садовая-Черногрязская ул., д. 14/19;*
*** Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Россия 119991, Москва, Ленинский пр., 31; ostr@igic.ras.ru.*

Проведено определение микроэлементов: железа(II), железа(III), меди и цинка атомно-абсорбционным методом и методом нейтронной активации в склере и сосудистой оболочке изолированных миопических глаз, а также в образцах волос и слезной жидкости детей и подростков с прогрессирующей миопией. Установлено, что в экваториальном и заднем отделах склеры, а также в сосудистой оболочке исследованных глаз с высокой миопией понижен по сравнению с контролем уровень железа и меди (в 2 раза), цинка (в 2,6 раза). Эти элементы принимают непосредственное участие в метаболизме соединительной ткани, в частности, в процессе образования стабилизирующих поперечных связей в коллагеновом волокне, а также в функционировании антиокислительной защитной системы органа зрения. Анализ проб волос детей и подростков с прогрессирующей миопией также выявил дисбаланс этих элементов на уровне организма в целом. Особое диагностическое и прогностическое значение, как показали первые оценочные исследования, имеет микроэлементный анализ слезной жидкости детей в период развития миопии. Для разработки общедоступного клинико-биохимического теста для анализа нестимулированной слезной жидкости нами разработаны индикаторные микрополоски для определения содержания меди(II), цинка(II), железа(II) и железа(III) в пробах объемом 50 мкл (рисунок).



Зависимость высоты окрашенной зоны от содержания М в 50 мкл

Определение размера окрашенной зоны микрополоски проводилось с применением микроскопа отсчетного МПБ-3, а также по пропусканию пробы на миниколориметре с ячейкой 50 мкл. В слезной жидкости обнаружены (меньше 0,1 мкг/мл) железа(III), при отсутствии железа(II), медь(II) и цинк(II).

12C9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРКЕРОВ ЛЕГОЧНЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ В ВЫДЫХАЕМОМ ВОЗДУХЕ

Е.Б. Гугля, Ю.В. Тихонов, Р.Т. Тогузов

ГОУ ВПО Российский Государственный Медицинский Университет, Москва, ГСП-8, ул.Островитянова, д.1, kld@rsmu.ru

В последние годы наблюдается повышенный интерес к анализу выдыхаемого воздуха (ВВ) с целью медицинской диагностики, например, для определения маркеров легочных заболеваний. Определение в ВВ ряда летучих и нелетучих компонентов может быть использовано для контроля в организме человека воспалительных процессов и окислительного стресса, сопровождающих многие легочные заболевания – астму, муковисци-

доз, хронические обструктивные заболеваниях легких, интерстициальный фиброз.

Достоверно установлена диагностическая значимость содержания в ВВ газовых компонентов - окисей азота и углерода, углеводородов этана и пентана. Интерес представляет и определение ряда нелетучих эндогенных веществ в конденсате ВВ – лейкотриенов, эйкозаноидов, простагландинов, цитокинов, нитротирозинов и нитрозотиолов.

Анализ воздушной пробы имеет ряд преимуществ по сравнению с анализом других биопроб организма. Прежде всего, отбор ВВ – простая и неинвазивная процедура. Пробу для определения газовых компонентов отбирают в специальные емкости объемом несколько литров при обычном дыхании человека в течение нескольких минут, затем часть ее концентрируют на заполненной сорбентом или полой трубке при пониженной температуре с последующей десорбцией растворителем или путем нагрева. Имеются также варианты отбора on-line непосредственно в концентрационные трубки, соединенные с анализатором через интерфейс. Пробу конденсата ВВ для определения нелетучих компонентов отбирают при охлаждении ВВ в специальных устройствах при температуре -20-50 °С.

Анализ воздуха отличается высокой специфичностью определения ввиду отсутствия сложной биологической матрицы. Для определения газовых компонентов используют газовые анализаторы или портативные газовые хроматографы. Определение нелетучих веществ на стадии проведения исследования осуществляют методами ВЭЖХ, ГХ-МС, ЖХ-МС, в рутинных применениях используют иммуноферментный метод.

Однако необходимо отметить, что в целом анализ выдыхаемого воздуха менее чувствителен и дает большую погрешность определения, чем анализ крови или мочи. Для совершенствования анализа ВВ как диагностического метода необходима разработка стандартных устройств и методик для отбора ВВ и его конденсата и проведение их метрологических испытаний.

12С10

ИММУНОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РИБОНУКЛЕАЗЫ С АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

Н.Р. Муртазина, И.И. Галкина,
Э.П. Медянцева, Г.К. Будников

Казанский государственный университет, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, mnailya@inbox.ru

Разработка новых способов определения малых количеств белковых соединений в настоящее время представляет как теоретический, так и практический интерес. Рибонуклеазы, в частности, одна из ее форм – ангиогенин, связаны с ростом и торможением различных видов опухолей. В большинстве случаев методы определения рибонуклеаз основаны на определении каталитической активности этого фермента. Иммунохимическое же определение, в котором рибонуклеаза выступает в качестве антигена, позволяет определять все присутствующие в биологических жидкостях формы рибонуклеазы (активную, денатурированную и в комплексах с различными ингибиторами).

Предложены два варианта иммунохимического определения рибонуклеазы А (неконкурентный и конкурентный) на платиновых планарных электродах, основанные на применении холинэстеразы в качестве метки. Аналитический сигнал, отвечающий окислению серосодержащего продукта ферментативного гидролиза субстрата холинэстеразы, измеряли при потенциале 500 мВ на фоне трис-HC1 буфера с pH 7,8. Установлено, что в случае неконкурентного иммуноанализа присутствие комплекса антиген-антитело оказывает ингибирующее действие на иммобилизованную холинэстеразу, пропорциональное количеству рибонуклеазы. Область изученных концентраций составила 1 – 0,0001 мг/мл. При варьировании концентраций антител, используемых для иммобилизации, установлено, что с увеличением концентрации антител до 0,2 мг/мл на поверхности электрода ингибирующее действие на холинэстеразу возрастает и выходит на предел. Нижняя граница определяемых содержаний рибонуклеазы составила менее 1 мкг/мл.

Предложена схема анализа, основанная на конкуренции свободной и меченной ферментом рибонуклеазы (конъюгата) за связывание с иммобилизованными на поверхности электрода антителами (второй вариант иммуно-

химического определения). При постоянной концентрации конъюгата аналитический сигнал обратно пропорционален концентрации рибонуклеазы в системе.

12C11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЛЬБУМИНА И БЕЛКОВЫХ ФРАКЦИЙ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

В.Г. Адамсон*, Е.М. Королева**

** Санкт-Петербургский Государственный Университет, химический факультет, Университетский пр.2, Петродворец, saarik@yandex.ru*
*** Институт Высокомолекулярных Соединений, Большой пр. 31, Санкт-Петербург*

В современной клинической лаборатории для точной диагностики заболеваний необходимы высокочувствительные, селективные и экспрессные методы определения разнообразных по природе компонентов в биологических средах человека. Одной из важнейших задач для выявления ранней патологии почки, первичной стадии диабета является определение уровня альбумина и белковых фракций в сыворотке и моче.

Для разделения белков в сыворотке крови часто применяют гель-электрофорез и метод капиллярного электрофореза (КЭ).

Все современные специфичные методы определения альбумина в моче основаны на иммунохимической реакции между альбумином и специфическими антителами к нему.

Разработана методика разделения белков сыворотки крови методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель-105» (фирмы «Люмекс», Санкт-Петербург, Россия) со спектрофотометрическим детектором. Для получения качественного и количественного соотношения альбумина и других общепринятых фракций белка(α-1, α-2, β, γ) использовали немодифицированный капилляр (50см × 75 мкм). Выбран оптимальный состав разделительного буфера. Время анализа составляет 15 минут и 10 минут необходимо для регенерации капилляра.

Определение микроальбуминурии в моче проводили в немодифицированном капилляре (50 см × 75 мкм). Исследовали влияние состава, pH ведущего электролита и добавок различных модификаторов на разделение белковых компонентов. Одним из критериев выбора состава разделительного буфера являлась возможность определять в моче не только альбумин, но и другие белки, характерные для нефрологических заболеваний.

Для обессоливания мочи использовали хроматографические колонки (Columns PD-10), заполненные гелем Sephadex G-25, «Pharmacia». Предел обнаружения альбумина составил c_{min}=6,0 мг/л.

Разделение белков мочи с помощью КЭ позволяет не только количественно определить альбумин, но и получить представление о присутствии других белков.

Таким образом, определение альбумина и других белков в биологических средах человека методом капиллярного электрофореза является перспективным, т.к. он обладает высокой селективностью и эффективностью.

12C12

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕРОИДНЫХ ГОРМОНОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ (МОЧА, СЫВОРОТКА КРОВИ)

Л.А. Карцова, Е.А. Бессонова

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет.

Разработан метод определения стероидных гормонов в биологических жидкостях (сыворотка крови и моча) в режиме мицеллярной электрокинетической хроамтографии с использованием online концентрирования (*свипинг*), позволяющий снизить предел обнаружения до 50 нг/мл.

Установлены доминирующие факторы, влияющие на параметры удерживания аналитов, разрешение и эффективность разделения: концентрация мицеллообразователя – додецилсульфата натрия (10 -80 мМ), состав и значение pH буферного электролита (боратный буфер pH 9,18; раствор фосфорной кислоты pH 2,5), природа и концентрация органических добавок (мочевина), позволяющие увеличить эффективность и селективность при разделении стероидных гормонов.

Проведен количественный анализ биологических жидкостей (моча, сыворотка крови)

больных с эндокринными нарушениями (гипертензия, синдром Иценко-Кушинга и др.) Данные результаты находятся в хорошем соответствии с полученными нами ранее независимыми результатами определения стероидов в режиме ОФ ВЭЖХ.

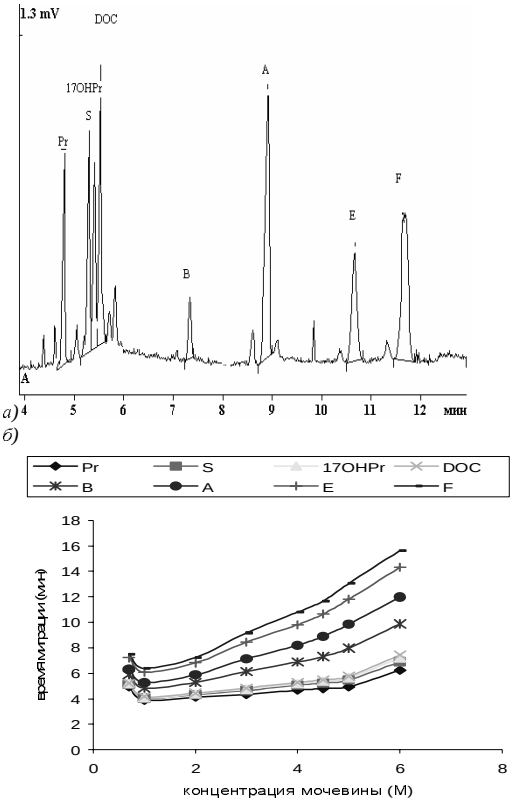


Рис. а) Электрофореграмма смеси стандартов 8 кортикостероидов в режиме МЭКХ. б) Зависимость параметров удерживания стероидов от концентрации мочевины. Уф-детектор: 254 нм. Гидродинамический ввод пробы 60 мбар ; условия КЭ:- 25 кВ, -32мкА. Буферный электролит: 25мМ фосфорная кислота, 10мМ ДДСН, 4М мочевина.. Раствор пробы в буферном электролите.

12С13

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛЕЧЕБНЫХ ГРЯЗЕЙ И МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД

Я.И. Коренман, К.И. Жилинская, В.Н. Фокин

Воронежская государственная технологическая академия, Россия 394000 Воронеж, пр .Революции, 19;
korenman@vgta.vrn.ru
Одесский государственный медицинский университет, Украина 65100 Одесса, Валиховский пер., 2;
annazhil@yahoo.co.ua

Для определения фенольных соединений и углеводородов в минеральных водах и лечебных грязях разработан газохроматографический способ с предварительным экстракционным концентрированием. Изучены закономерности экстракции и реэкстракции фенолов в присутствии сольвотропных и высаливающих реагентов, разработаны способы двух - и трехстадийного концентрирования. Установлены параметры эффективных экстракционных систем, условия концентрирования фенолов и устранения органических соединений других классов. Предложен критерий разделения углеводородов и фенолов.

Углеводороды из водных проб экстрагировали при соотношении объемов органической и водной фаз 1:10 (20). При исследовании лечебных грязей применяли автоматический экстрактор Сосклета; степень извлечения фенолов не менее 80–85 %. Экстракы объединяли, очищали от твердых частиц и полярных соединений пропусканием через хроматографическую колонку, заполненную Al_2O_3. Фенолы экстрагировали этилацетатом при pH 8,0–8,5, при этом достигается разделение фенолов и природных органических кислот. Углеводороды обнаруживали по люминесценции концентрата. Установлен состав углеводородной фракции минеральных вод нефтегазоносных регионов Украины.

Условия хроматографирования: газовый хроматограф с ПИД; стальная или стеклянная колонка (l = 3 м,d = 3 мм) заполнена хроматоном с 15 % апиезона или 20 % фазы SE – 30; скорости потока газа – носителя (гелий), водорода и воздуха 30, 30 и 300 $см^3$/мин соответственно; температуры испарителя, колонки и детектора 290, 250 и 300°С соответственно; ток электрометра 10^{-10} А. Углеводороды разделяли на термостойких апиезонах и силиконовых эластомерах при 300–350 °С. При исследовании много – компонентов объектов применяли капиллярную колонку. При линейном программировании температуры рекомендуется градиент 5 – 10 °С/мин. Фенолы разделяли на полярных термостойких фазах (карбовакс OV – 17 или OV – 225).

Предлагаемые аналитические решения апробированы при исследовании лечебных грязей (Одесса, Куяльник) и лечебно-столовых вод Закарпатья (Нафтуся, Синяк, Шаян, Кооператор, Солнечное Закарпатье).

12С14

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА КОСТНОЙ ТКАНИ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО МАСС-СПЕТКРОМЕТРА ЭМАЛ-2

Е.В. Фатюшина*, Н.Е. Беняев**, Е.В. Макеев**, Е.А. Фролова**

** Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Ленинский проспект, 31, Москва, Россия fat@igic.ras.ru*

*** Всероссийский научно-исследовательский испытательный институт медицинской техники МЗ РФ, г. Москва, Россия medtexmarket@mtu-net.ru*

Для решения задачи обнаружения закономерностей между идентифицирующими признаками личности (пол, возраст, раса и т.п.) и элементным составом костной ткани предложено использовать метод лазерной масс-спектрометрии (ЛМС).

Цель представленной работы - разработать способ аналитического контроля элементного состава костной ткани на лазерном масс-спектрометре ЭМАЛ-2, обеспечивающий по своим метрологическим характеристикам возможность идентификации отличительных признаков анализируемых биологических объектов. Результаты сопоставительных анализов могут характеризовать признаки таких объектов при условии единства и требуемой точности измерений, строгого контроля аналитических параметров.

Для устранения погрешностей анализа, связанных с неоднородностью состава пробы, образцы предварительно измельчали в специальной аналитической мельнице (IKA A 11 basic) и растирали со спиртом в сапфировой ступке. Размер частиц в среднем не превышал 3 мкм. Для удаления гигроскопической воды, препятствующей определению состава из-за наложений в масс-спектре ионов гидроксидов элементов, образцы сушили при 110^0С до постоянного веса. С целью контроля правильности результатов ЛМС анализа и расчета коэффициентов относительной чувствительности определения основных элементов в качестве образца сравнения использовали гидроксиаппатит кальция. Для уменьшения случайных погрешностей измерений вводили в пробу и в образец сравнения внутренний стандарт (раствор лютеция). Для калибровки фотоэмульсии использовали Са - многоизотопный элемент основы.

Получены удовлетворительные метрологические характеристики результатов обзорного анализа. Продемонстрированы возможности сопоставительного анализа реальных образцов костной ткани различного происхождения.

12С15

СПЕКТРОФОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЬБУМИНА В АМИНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ

В.Ю. Хохлов, Н.Я. Мокшина, Л.В. Емельянова, Ю.Н. Копейкина, О.Н. Хохлова

Воронежский государственный университет, 394006, Воронеж, Университетская пл.,1, vlad@chem.vsu.ru

Альбумин является одним из важнейших белков плазмы крови, тканей, органов человека и животных, в состав которого входят многие незаменимые аминокислоты (такие как фенилаланин, триптофан, тирозин). Этот белок наделен рядом уникальных функций, поэтому контроль его содержания в физиологических жидкостях представляет собой важную проблему для медицины, фармакологии и биологии.

Особенности определения альбумина заключаются в том, что все физиологические системы являются многокомпонентными и содержат в своем составе аминокислоты, нуклеотиды, минеральные вещества.

В данной работе предложены методики определения альбумина в водных растворах при различных значениях pH, в свободном виде и в присутствии аминокислот, в частности, фенилаланина. Недостаточное поступление этой аминокислоты с пищей приводит к тяжелым наследственным заболеваниям, поэтому ее определение также преставляется весьма актуальной задачей.

Предлагаемая методика спектрофотометрического анализа основана на измерении светопоглощения компонентов в водных и аминокислотных растворах при $5 < pH < 12$. Данный интервал pH является оптимальным для разделения и выделения фенилаланина и альбумина сорбционными методами и поэтому представляет интерес для изучения.

Молярные коэффициенты светопоглощения компонентов при характеристических длинах волн для фенилаланина 257 нм и альбумина 278 нм. При изменении pH происходит смещение максимума поглощения альбуми-

на, при pH > 9 длина волны составляет 288 нм. Для определения концентраций компонентов смесей, содержащих альбумин и фенилаланин, применялся метод Фирордта.Чувствительность метода 1,88.10-7 М. Ошибка определения альбумина при анализе двухкомпонентной смеси не превышает 10%.

12С16

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИОНОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА БЕЗ ОБРАЩЕНИЯ ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКОГО ПОТОКА

Т.Г. Никитина, В.Г. Адамсон, Е.М. Королева

Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26, tgn2001@rambler.ru

Определение анионов методом капиллярного электрофореза (КЭ) с косвенным фотометрическим детектированием обычно проводят с использованием буферных растворов с pH>8, содержащих катионные поверхностно-активные вещества для изменения заряда поверхности кварцевого капилляра и обращения электроосмотического потока [1, 2]. В этих условиях время определения анионов карбоновых кислот (КК) с числом атомов углерода > 5 превышает 20 мин.

Настоящая работа посвящена выбору условий определения анионов КК методом КЭ без обращения электроосмотического потока. При выборе оптимальных условий определения анионов было изучено влияние состава буферного раствора на чувствительность определения, эффективность и экспрессность анализа.

Установлено, что:

- наилучшая экспрессность определения и воспроизводимость результатов анализа достигается при использовании буферных растворов с pH 9,2.

- замена хромат-иона, традиционно используемого в составе рабочего буферного раствора, на анионы ароматических кислот позволяет повысить чувствительность определения анионов КК в 5-10 раз,

- близость значений электрофоретических подвижностей определяемых анионов и аниона, входящего в состав буферного раствора, позволяет улучшить симметрию получаемых пиков и, как следствие, повысить селективность и эффективность анализа в 3-5 раз.

Разработанная методика определения анионов органических кислот была использована для контроля содержания вальпроевой кислоты в сыворотке крови больных эпилепсией.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (грант PD02-1.3-405).

1. Fritz J.S. // J. Chromatogr. A. 2000. V. 884. P.261-275.

2. Mayer B.X. // J. Chromatogr. A. 2001. V.907. P.21-37.

12С17

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СЫВОРОТКИ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ ИСП АЭС

Э.А. Гладких, Г.Л. Бухбиндер, Г.Н. Аношин

Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Новосибирск 630090, пр. Ак. Коптюга, 3, lk@gorodok.net

Известно, что отклонение от нормы уровней содержания в организме макро- и микроэлементов приводит к нарушению минерального обмена. Однако результаты элементного анализа биологических тканей и жидкостей мало используются в современной медицинской практике, что связано с недостаточным количеством методических наработок в области анализа биоматериала. Это затрудняет получение достоверной количественной информации, которую можно использовать в диагностических и профилактических целях. Поэтому создание аналитической базы для определения элементного состава различных биологических образцов представляет несомненный интерес.

Целью исследования была разработка многоэлементной методики анализа сыворотки крови с применением атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП АЭС).

Исследованы два способа подготовки сыворотки крови к анализу – разбавление 0,1%-ным раствором тритона Х-100 и микроволновое разложение. Показано, что для определения большинства элементов методом ИСП АЭС более оптимальной процедурой минерализации сыворотки является микроволновое разложение. Однако определение распространенных элементов, присутствующих в

сыворотке на уровне 0,001-0,01 мг/л (B, Si, Mn), следует проводить после разбавления образца тритоном X-100.

Изучено влияние натрия и органической составляющей на аналитические сигналы определяемых элементов. Оптимизированы параметры ИСП: скорость распылительного потока; мощность, подводимая к ИСП; диаметр центральной трубки горелки.

В результате проведенных исследований разработана методика определения B, Ba, Ca, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Se, Si, Sr и Zn в сыворотке крови. Относительное стандартное отклонение варьирует в диапазоне от 0,02 до 0,25 в зависимости от элемента. Правильность полученных результатов подтверждена сопоставлением с данными независимых методов анализа.

12C18

НАБОР «NO-ТЕСТ» ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ВОСПАЛИТЕЛЬНЫХ БРОНХОЛЕГОЧНЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ У ДЕТЕЙ

Е.И. Моросанова*, А.Г. Кучеренко**, И.Е. Смирнов**

** МГУ им М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119992, Москва, Ленинские горы, e_morosanova@mtu-net.ru*

*** ГУ Научный центр здоровья детей РАМН, 117963, Москва, Ломоносовский проспект, 2/26, :nczd@comintern.ru*

Цель настоящей работы состояла в разработке и испытании набора для экспрессого спектрофотометрического определения нитрат-ионов - метаболита оксида азота - в сыворотке крови и моче. Оксид азота присутствует в клетках и тканях человека, играя заметную роль в протекании различных биохимических процессов. Он обеспечивает способность макрофагов убивать опухолевые клетки и бактерии, служит нейромедиатором в центральной нервной системе, регулирует свертываемость крови, тонус сосудов и артериальное давление. При этом концентрация метаболита азота – нитрат-ионов в норме и при патологии различается, что может быть положено в основу диагностики различных заболеваний.

Разработан набор "NO-ТЕСТ" для экспрессного спектрофотометрического определения нитрат-ионов в крови и моче. Набор включает: расходные материалы для пробоподготовки биологической жидкости (цельной крови или мочи), индикаторный порошок и аттестованный раствор, содержащий нитрат-ионы. Индикаторный порошок содержит цинковую пыль для восстановления нитрат-ионов до нитрит-ионов, реагенты, необходимые для образования окрашенного азокрасителя в результате протекания реакций диазотирования-азосочетания и вещества для регулирования pH.

Набор был испытан при проведении полных клинико-лабораторных обследований 238 детей в возрасте от 2 до 17 лет с различными формами хронических бронхолегочных патологий и длительность заболеваний. Референтную группу составили 18 условно здоровых детей. Наиболее значительное увеличение эндогенной продукции оксида азота было выявлено у больных муковисцидозом, значительное повышение - у больных с врожденными пороками развития легких и бронхов и гнойными эндобронхитами. Установлено, что уровень эндогенной продукции оксида азота зависит от распространенности воспалительного бронхолегочного процесса.

Разработанный набор "NO-ТЕСТ" позволяет быстро, надежно и эффективно провести диагностику хронических воспалительных заболеваний бронхолегочной системы.

12C19

УНИФИЦИРОВАННЫЕ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ДИАГНОСТИЧЕСКИХ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ С ТЕХНЕЦИЕМ-99М

Н.Б. Эпштейн*, Е.И. Моросанова**, Т.В. Терехова*, Ю.Я. Харитонов***, В.Г. Скворцов*

** Медицинский радиологический научный центр РАМН, 249036, Обнинск, Королева, 4, epstein@obninsk.com*

*** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Ленинские горы, e_morosanova@mtu-net.ru*

**** Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова, 105043, Москва, 5 Парковая, 21*

Разработка универсальных методик анализа, позволяющих контролировать качество многих фармпрепаратов, весьма актуально. Задачей исследования являлась разработка правильных, воспроизводимых и экспрессных методик анализа радиофармпрепаратов (РФП) с ^{99м}Tc.

В МРНЦ РАМН получены препараты: ^{99м}Tc-альбумин (1), ^{99м}Tc-микросферы альбумина

(2), ^{99м}Tc-ОЭДФ (оксиэтилидендифосфоновая кислота) (3) для исследования гемодинамики, заболеваний легких и костной системы, соответственно.

Основными показателями качества препаратов являются: количество радиохимических примесей (РХП), содержание олова(II), добавляемого для восстановления ^{99м}Tc(VII), получаемого из генератора ^{99}Mo/^{99м}Tc в виде пертехнетат-ионов $^{99м}TcO_4^-$.

Разработаны спектрофотометрические (СФ) методики определения олова(II): одна из них (для (1) и (2)) основана на измерении поглощения комплекса восстановленного Fe(II) с о-фенантролином при 510 нм, другая (для (1) и (3)) – на измерении поглощения комплекса восстановленного Re(IV) с роданид-ионами при 353 нм. Разработана индикаторная трубка для определения олова(II) в реагентах для приготовления РФП (1) и (3). Разработаны хроматографические методики определения относительной активности РХП в (1) – (3): несвязанного $^{99м}TcO_4^-$ (силуфоловые пластинки “Merck”, Германия, ацетон-вода=95:5) и восстановленного гидролизованного ^{99м}Tc (бумага FN17 “Filtrak”, Германия, 25% аммиак-2M NaCl=4:1). Разработанные методики позволяют проводить надежный контроль качества РФП.

12C20

ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИБИОТИКОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ БОЛЬНЫХ С ИНФЕКЦИОННОЙ ПАТОЛОГИЕЙ

О.И. Кулапина, В.В. Барагузина, Е.Г. Кулапина

**Саратовский государственный медицинский университет, 410012 Саратов, ул. Б. Казачья, 112 Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 г. Саратов, ул. Астраханская, 83, kulapinaeg@mail.ru*

Антибиотики пенициллинового ряда и аминогликозиды занимают значительное место в терапии различных инфекционных заболеваний. Успешное применение антибиотиков возможно лишь при строгом контроле их концентрации в крови. Существующие методы определения антибиотиков не позволяют проводить экспресс-контроль за содержанием препаратов в малых объемах проб.

Нами разработаны ионометрические способы определения антибиотиков пенициллинового ряда (бензилпенициллина, ампициллина, оксациллина) и аминогликозидов (гентамицина, канамицина) в сыворотке крови и жидкости ротовой полости больных различными инфекционными заболеваниями (ангины, паротонзиллит, пневмония и т.д.). Определение проводится с использованием ионоселективных электродов с пластифицированными мембранами на основе органических ионообменников: тетрадециламмония бензилпенициллина и тетрафенилбората гентамицина. Интервалы линейности электродных функций составляют $1\times10^{-5}(1\times10^{-6})$ - $1\times10^{-1}(1\times10^{-2})$ М, угловой коэффициент равен 58±2 мВ/рС (для однозарядных анионов бензилпенициллина, ампициллина, оксациллина); 26±2мВ/рС (для двузарядных катионов гентамицина и канамицина). Электроды позволяют проводить определение антибиотиков методом прямой потенциометрии в присутствии 10^3-10^4 – избытков неорганических ионов (Cl^-, Br^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, K^+, Na^+, Ca^{2+}). Для предотвращения белкового отравления электроды необходимо кондиционировать в донорской сыворотке крови или слюне в течение 15-20 мин. Количественное определение антибиотиков проводили способом стандартных добавок: объем анализируемой пробы – 0,5-1,0 мл, Sr≤0,12. Показано влияние концентрации антибиотиков на реологические свойства крови и проницаемость эритроцитарных мембран больных с различной инфекционной патологией.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 04-03-33077.

12C21

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ НА ИОНИЗАЦИЮ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ РОЛЬ В ПРОЦЕССАХ БИОЛОГИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

В.В. Мельник, А.Г. Николайчук, И.В.Корнус , Ю.В. Мельник, С.А. Черкашин, Я.О. Коваль

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, кафедра химической метрологии; Украина, 61077 Харьков, пл. Свободы, 4, тел. (0572)457248; univer@univer.kharkov.ua.

Известно, что в процессах биологического окисления одну из основных ролей играет

активность Н-ионов. Основным источником Н-ионов в биологических системах являются ди- и трикарбоновые кислоты.

В связи с этим целью данной работы явилось исследование влияния природы и концентрации фоновых электролитов на ионизацию дикарбоновых кислот.

Исследованы равновесия ионизации янтарной (этандикарбоновой), фумаровой (1,2-этилендикарбоновой), глутаровой (1,3-пропандикарбоновой) кислот. Определены метрологические характеристики процессов ионизации (константы диссоциации, коэффициенты активности молекул кислот, анионов и гидроанионов). Показано, что в концентрированных растворах хлорида натрия и калия, максимум ионизации наблюдается при ионной силе в интервале 0,3-0,5 моль/л.

Данные исследования свидетельствуют о том, что хлорид натрия влияет на процесс ионизации в большей степени, чем хлорид калия. На основе специально проведенных опытов было установлено, что ионная сила в рубце крупного рогатого скота (животные имели неограниченный доступ к NaCl) также находится в интервале 0,3-0,5 моль/л. Следовательно, организмом самостоятельно определяется та область ионных сил, при которой процессы биологического окисления происходят наиболее энергетически выгодно.

На основе полученных данных разработаны методики по интенсификации энергетических процессов в организме, которые возможно широко применять в гуманной и ветеринарной медицине.

Секция 13.
Преподавание аналитической химии

Устные доклады
Заседание 1

13У1

ЗАДАЧИ, СТОЯЩИЕ ПЕРЕД КАФЕДРАМИ УНИВЕРСИТЕТОВ НА СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ РАЗВИТИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

Т.Н. Шеховцова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, 119992, Москва, Ленинские горы, shekhov@analyt.chem.msu.ru

В докладе будут обсуждены проблемы, встающие перед кафедрами аналитической химии российских вузов в связи с присоединением России к Болонскому процессу «создания общеевропейского пространства высшего образования с целью повышения мобильности граждан на рынке труда и усиления конкурентоспособности европейского высшего образования». Основные задачи, которые должны быть решены в соответствии с Болонской декларацией до 2010 г., включают введение во всех странах ЕС двухуровневой системы подготовки специалистов (бакалавриатура, магистратура); обеспечение прозрачности, сопоставимости отдельных курсов, объема изученного материала, уровня квалификаций и дипломов; повышение мобильности студентов, преподавателей и исследователей и т.д. Для участия в этой системе университеты (и, следовательно, их отдельные кафедры) должны готовить ежегодно обновляемые информационные пакеты с полным описанием курсов, их содержания, требований к подготовке, системы оценки, методики обучения, структуры.

В связи с этим одной из основных задач, стоящих перед кафедрами аналитической химии (АХ) российских вузов, является прежде всего приведение учебных планов в соответствие с едиными программами дисциплины АХ. При этом необходимо исключить выделение из единого курса АХ раздела «Физико-химические (или инструментальные) методы анализа», поскольку они являются неотъемлемой частью методов современного химического анализа. Важно участвовать в выработке критериев, которым должны удовлетворять кафедры вузов для осуществления подготовки магистров в области АХ. Еще важнее развивать и совершенствовать педагогическую и научную работу кафедр для того, чтобы они соответствовали этим критериям

Успешному решению этих задач может способствовать активный обмен информацией на Интернет-сайте Комиссии НСАХ по преподаванию аналитической химии (www.rusanalytchem.org).

13У2

ПРОБЛЕМЫ МЕТОДИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ БАЗОВОГО КУРСА АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В.И. Вершинин, И.В. Власова, Е.Г. Гололобова, П.В. Панфилов, С.В. Усова

Омский государственный университет, 644077, Омск, пр.Мира, 55а; vershin@univer.omsk.su

В докладе будут кратко рассмотрены следующие вопросы:

1. Аналитическая химия (АХ) в государственных стандартах разных специальностей и направлений.
2. Обеспеченность студентов разных специальностей современными типовыми программами и учебниками по АХ.
3. Проблемы, связанные с наличием и методическим уровнем задачников, практикумов, справочников, специфического программного обеспечения и других методических материалов по курсу аналитической химии.
4. Проблемы учебного оборудования и реактивов для лабораторий, в которых студенты изучают курс АХ.

В докладе также будет изложено мнение авторов о возможности и целесообразности существенных изменений в содержании и структуре базового курса АХ в будущем. При обсуждении этого вопроса необходимо учитывать специфику разных образовательных программ и реализацию межпредметных связей, тенденции развития аналитической химии как науки и аналитической службы как отрасли, возможности и традиции соответствующих вузов, подготовленность и мотивацию абитуриентов, а также другие факторы.

13У3

СИСТЕМА ПРЕПОДАВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ В НОВОСИБИРСКОМ ГУ

Л.Г. Лавренова, В.В. Коковкин

Новосибирский государственный университет, 630090, Пирогова, 2, ludm@che.nsk.su

Главной задачей Новосибирского университета является подготовка высококвалифицированных специалистов для Сибирского отделения РАН. Исторически сложившееся тесное взаимодействие университета и институтов СО РАН способствует успешному решению этой задачи и в значительной степени определяет методологию преподавания, в том числе аналитической химии.

Система преподавания аналитической химии в НГУ является трехуровневой. Базовый уровень составляют основные курсы и практикумы, которые преподаются в течение трех семестров - в 3 , а затем в 5 и 6. В третьем семестре студенты слушают курс «Аналитическая химия» и знакомятся с химическими методами анализа в практикумах. В течение 5 и 6 семестров студенты проходят практикум «Инструментальные методы анализа», который включает три части - оптические, электрохимические и хроматографические методы анализа. В 6 семестре они слушают курс «Теоретическая электрохимия и инструментальные методы анализа». Знания студентов оцениваются по системе ИКИ (индивидуальный кумулятивный индекс). По результатам учебы в трех семестрах студенту, набравшему наибольшее число баллов, присуждается стипендия им. акад. А.В. Николаева.

Второй уровень - специализация в области аналитической химии (подготовка специалистов и магистров). На этом уровне осуществляется наиболее тесное взаимодействие кафедры аналитической химии НГУ и институтов СО РАН. Ведущие сотрудники аналитических лабораторий НИИ и КТИ СО РАН, а также ЗАО «ЭкоНова» являются руководителями дипломных работ студентов. В СО РАН создан УНЦ «Хроматография». Центр оснащен современными жидкостными хроматографами «Милихром А-02», производимыми ЗАО «ЭкоНова».

Третий уровень - повышение квалификации аналитиков в УНЦ «Аналитика», работающем при кафедре аналитической химии НГУ, и в УНЦ «Хроматография».

13У4

СОВРЕМЕННАЯ КОНЦЕПЦИЯ ПРЕПОДАВАНИЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ КУРСОВ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ НА ХИМИЧЕСКОМ ФАКУЛЬТЕТЕ МГУ

С.Г. Дмитриенко

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, dmitrienko@analyt.chem.msu.ru

Требования, предъявляемые работодателями к химикам-аналитикам, заставляют создавать заново либо пересматривать учебные планы специальных курсов таким образом, чтобы в процессе подготовки специалист не только овладел теоретическими основами современных аналитических методов, но и был, с одной стороны, хорошо знаком с особенностями анализа различных реальных объектов, а с другой – готов к самостоятельному решению любой проблемы, возникающей перед ним.

В докладе обсуждаются особенности реорганизации специальных курсов на кафедре аналитической химии МГУ. Основная цель реорганизации заключается в изменении акцентов в преподавании фундаментальных и прикладных аспектов аналитической химии, в обучении методам анализа путем решения практических задач, в максимальном приближении работ, выполняемых в специальных практикумах, к анализу разнообразных реальных объектов. В отличие от существовавшего ранее спецпрактикума "Анализ объектов", при прохождении которого каждый студент имел дело только с одним реальным объектом и, как правило, определял в нем один компонент, в обновленных спецпрактикумах представлены самые разнообразные объекты (различные типы вод, почв, лекарственные препараты, пищевые продукты, сплавы), которые смогут проанализировать все студенты. Кроме того, в каждом спецпрактикуме студенты выполняют работы с предварительным концентрированием определяемых компонентов с использованием экстракционных, сорбционных или электро-химических методов концентрирования. Акцент на объект анализа – это ориентация студентов на освоение универсальных приемов "пре-

одоления проблем" и выработку способности к принятию правильных решений.

13У5

РАЗВИТИЕ УЧЕБНОГО ПЛАНА СПЕЦИАЛИЗАЦИИ 011030-«ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ, ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ» В УрГУ

Л.К. Неудачина, А.А. Вшивков, В.М. Жуковский

Уральский государственный университет, 620083, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51.
Ludmila.Neudachina@usu.ru

На химическом факультете УрГУ, наряду с классической специализацией 011001-Аналитическая химия с 1997 г. введена межкафедральная специализация 011030 – Химия окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность. Разработка учебного плана этой специализации началась на химическом факультете УрГУ в 1994 г. по инициативе кафедры аналитической химии, подготовка специалистов – в 1995 г., первый выпуск осуществлен в 1997 г. Обучение студентов осуществляется на базе трех кафедр химического факультета: аналитической, органической химии и химии высокомолекулярных соединений. За прошедшие годы учебный план этой специализации претерпел ряд существенных изменений. На первом этапе (1995-1997 гг.) кафедры стремились сохранить существенную долю традиционных кафедральных спецкурсов, сочетая их с новыми спецкурсами, соответствующими данной специализации. С 1998 г. на факультете составлен и проверен на практике единый учебный план, сбалансированный, как нам кажется, и с точки зрения использования возможностей вышеперечисленных кафедр, и с точки зрения разносторонней подготовки студентов.

Совместная работа трех кафедр позволяет студентам освоить основные принципы экологии как науки, изучить химию окружающей среды, анализ объектов окружающей среды, пищевых продуктов, проблемы организации химического мониторинга, в том числе методы контроля радиационного состояния объектов окружающей среды. Существенное внимание уделяется обработке результатов химического эксперимента, стандартизации и сертификации различных объектов. Специалисты в области органической химии преподают анализ органических объектов, знакомят студентов с химией суперэкотоксикантов.

Кафедра химии ВМС проводит лекции и практические занятия по проблемам анализа полимерных материалов, экологических проблем в процессе производства и эксплуатации полимерных материалов.

Заседание 2

13У6

ПОДГОТОВКА ХИМИКОВ-АНАЛИТИКОВ В ТЕХНИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ

Т.Н. Ермолаева

Липецкий государственный технический университет, 398600, Липецк, ул. Московская 30,
ermolaeva@stu.lipetsk.ru

В Липецком техническом университете с 2001 года начато обучение студентов по специальности 011000 «Химия», специализация аналитическая химия. Необходимость подготовки квалифицированных химиков-аналитиков в техническом вузе возникла вследствие интенсивного развития в регионе предприятий металлургической, химической и пищевой промышленности при отсутствии высших учебных заведений, выпускающих аналитиков, старении кадрового состава заводских лабораторий и органов государственного контроля, отсутствии притока специалистов из других регионов (что было выявлено в ходе анкетирования предприятий и организаций региона).

В рамках государственного образовательного стандарта (ГОС) полноценно развивать фундаментальную и прикладную составляющие профессиональной подготовки химиков-аналитиков невозможно, поэтому при формировании учебного плана сделан акцент на преимущественное развитие практического аспекта. При этом программы основных химических курсов, включенных в федеральную часть ГОСа, составлены с учетом рекомендаций УМО по классическому университетскому образованию, а перечень дисциплин специализации составлен в соответствии с пожеланиями предприятий и особенностей региона. Так, в число дисциплин специализации включены курсы: «Организация аналитической службы и практика работы аналитической лаборатории», «Стандартизация и

сертификация методик анализа», "Аналитические методы анализа в мониторинге объектов окружающей среды», «Аналитический контроль качества продукции», «Пробоотбор и пробоподготовка» и т.д. Дисциплины «Метрология химического анализа» и «Вычислительные методы в химии и химической технологии» в качестве элективных курсов включены в блок общепрофессиональных дисциплин. Разработка системы спецкурсов прикладного характера потребовала существенного переоснащения и модернизации приборной базы и расширения лабораторного практикума, нового подхода при организации НИР, ориентирующей студентов на творческое отношение при выполнении анализа и осуществлении физико-химических исследований.

13У7

ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ В БАРЕНЦЕВОМ ЕВРО-АРКТИЧЕСКОМ РЕГИОНЕ: ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ

К.Г. Боголицын, Н.С. Горбова

Архангельский государственный технический университет, 163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17, fishim@agtu.ru

Стратегической задачей региональной экологической политики является достижение такого типа природопользования, которое можно было бы назвать равновесным или сбалансированным. Успех реализации данного направления заключается, прежде всего, в подготовке грамотных высококвалифицированных специалистов, которые могли бы оценивать и решать конкретные производственные задачи с учетом их экологических последствий применительно к конкретным регионам.

Данный подход применим для решения экологических проблем в странах Баренцева Евро-Арктического региона (БЕАР). Особенность БЕАР состоит в близости климатических, природных и географических факторов. Несмотря на то, что Баренцев регион и особенно Северо-запад России очень богаты природными ресурсами, их экосистема очень хрупкая. Обширная эксплуатация этих ресурсов и методы, применяемые при этом в России, приводят к серьезным экологическим проблемам в регионе.

В рамках сотрудничества стран Баренц-региона ведутся работы по реализации Шведско-Финско-Российского проекта «Развитие платформы в области охраны окружающей среды для северного Калотта и Северо-запада России» (http://barenvir.project.luth.se). Основными видами деятельности в рамках проекта являются:

- разработка научно-исследовательских программ;

- разработка новых учебных планов и обновление уже существующих учебных курсов (данные проекта апробируются на пилотной группе студентов);

- повышение мобильности студентов и сотрудников университета;

- развитие сети экспертов и разработка соответствующей базы .

Благодаря разработке программ с приоритетными потребностями, установлению сети экспертов, созданию базы данных, платформа способна помочь в подготовке и запуске новых как образовательных, так и научно-исследовательских проектов для решения экологических проблем в Баренцевом Евро-Арктическом регионе.

13У8

О ПОВЫШЕНИИ КВАЛИФИКАЦИИ ХИМИКОВ-АНАЛИТИКОВ

В.Н. Музгин

Уральский государственный технический университет, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, muzgin@dpt.ustu.ru

В докладе на опыте работы кафедры физико-химических методов анализа УГТУ-УПИ рассмотрены проблемы организации и проведения переподготовки и повышения квалификации работников аналитических лабораторий предприятий и организаций. Ранее преподаватели и сотрудники кафедры длительное время принимали участие в чтении лекций на курсах повышения квалификации, в отраслевых институтах, а также на курсах, организуемых ВХО им. Менделеева. В 90-е годы эта практика, имевшая и недостатки, в связи с ликвидацией отраслевых министерств прекратилась. Однако в конце 90-х по просьбам работников аналитических лабораторий и руководства предприятий на кафедре было организовано обучение современным методам аналитического контроля.

Были разработаны 72-х часовые (2-х недельные) курсы по методам атомно-абсорбционной, атомно-эмиссионной и молекулярной спектрометрии, рентгеноспектрального, масс-спектрального анализа, а также методам пробоотбора, пробоподготовки и компьютерной обработки результатов анализа. Заявки на обучение оформляются через Институт переподготовки кадров УГТУ-УПИ, который и выдает свидетельства о повышении квалификации государственного образца после окончания обучения. Во всех программах предусмотрен теоретический раздел (от 30 до 40 часов лекций) и практические (лабораторные) работы. В зависимости от пожеланий и подготовки слушателей практические занятия включают как стандартные учебные студенческие работы, так и обучение работе на конкретных приборах, имеющихся на кафедре или на других предприятиях города. Возможно и индивидуальное обучение по специальным программам, которые отдельно оговариваются в договорах предприятия с ИПК УГТУ. Сроки обучения – сентябрь, февраль и июнь, когда учебные классы и лаборатории меньше всего загружены студентами, а преподаватели и сотрудники достаточно свободны.

13У9

ИНТЕРНЕТ-ОБРАЗОВАНИЕ: ОПЫТ СОЗДАНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ РЕСУРСОВ ПО БИОСЕНСОРИКЕ

Г.К. Будников, Г.А. Евтюгин, А.М. Елизаров

Казанский государственный университет, Казань, 420008, ул.Кремлевская, 18, Gennady.Evtugyn@ksu.ru

Биосенсоры являются динамичной и быстро развивающейся областью науки на стыке аналитической химии и биологии. На Западе исследования в области биосенсорики ведут в основном специалисты по молекулярной биологии и биотехнологии, а в России до 70% таких специалистов имеют химическое образование, а их подготовка осуществляется в рамках базовых химических специальностей классических университетов. Это создает информационный разрыв между направленностью существующих сетевых ресурсов по биосенсорике и потребностями русскоязычных пользователей Интернета. В докладе рассматривается пример создания многоуровневого информационного ресурса, ориентированного на различные базовые специальности и уровень профессиональной подготовки пользователей, - образовательный проект "Основы биосенсорики". Проект реализован на сайте "Электрохимические биосенсоры в Казанском государственном университете" (chem.kcn.ru) при поддержке РФФИ (грант 02-07-90230) и CRDF (образовательный центр REC-007 "Материалы и технологии 21 века").

Проект включает обучающие курсы по различным аспектам создания биосенсоров, ориентированные на уровень выпускника университета по химическим специальностям. Обзоры содержат дополнительные ссылки нескольких уровней сложности, в том числе на специализированные обзоры по прикладным аспектам применения биосенсоров, предназначенные для специалистов, работающих в данной области. На сайте размещена интерактивная библиографическая база данных в области электрохимических биосенсоров с системой поиска по автору и ключевым словам. Разработаны обучающие интерактивные модели "Потенциометрический биосенсор" и "Определение ингибиторов фермента", позволяющие моделировать динамический отклик ферментных сенсоров при различных наборах кинетических параметров. Рассмотрены методические и информационные аспекты создания информационных ресурсов с использованием современных мультимедийных технологий.

13У10

ИЗУЧЕНИЕ ТЕОРИИ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА: ВЫБОР МОДЕЛЕЙ И ВОПРОСЫ ТЕРМИНОЛОГИИ

В.И. Вершинин, Е.Г. Гололобова, А.В. Згнетов, С.В. Усова

Омский государственный университет, 644077, Омск-77, пр. Мира 55а, vershin@univer.omsk.su

Изложены результаты сопоставления 30 учебников по аналитической химии (раздел “Титриметрический анализ”) с учетом уровня научных исследований и потребностей практики. Теорию титрования в учебной литературе обычно рассматривают упрощенно, в рамках модели, предложенной еще И. Кольтгофом. При расчете кривых титрования не учитывают степень протека-

ния реакции, разбавление раствора, влияние посторонних веществ, ступенчатый характер ряда реакций. Упрощения могут быть оправданы по дидактическим соображениям и часто соответствуют реальности, но в их рамках студенты не могут рассматривать сложные случаи титриметрического анализа (титрование многокомпонентных смесей, титрование в неблагоприятных условиях, образование смесей продуктов и др.). Появление новых алгоритмов и компьютеров позволяет использовать более адекватные модели, проводить вычислительные эксперименты, добиваться глубокого понимания материала даже при рассмотрении трудных случаев.

При моделировании кривых титрования предложено выделять две стадии процесса: 1) прибавление титранта В к раствору определяемого вещества А, характеризуемое молярным соотноше-нием реагентов; 2) взаимодействие А с В, характеризуемое степенью протекания реакции (функция константы равновесия). Такой подход дает возможность прогнозировать степень превращения вещества А в любой момент титрования, в том числе и при анализе смесей. Можно оценить возможность титрования в заданных условиях, оптимизировать эти условия (без введения условных констант), найти предельное разбавление титруемого раствора, прогнозировать систематические погрешности инструментального титрования и др. Приведены примеры расчетов и соответствующие контрольные задания для студентов. Продемонстрированы моделирующие программы, апробированные студентами ОмГУ.

Показано, что терминология, применяемая в учебниках при изучении титриметрии, не является унифицированной и однозначной, встречаются и явные терминологические ошибки. В докладе будут высказаны предложения терминологического характера.

Стендовые сообщения

13С11

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ ПРОГРАММЫ КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ПОДГОТОВКИ ХИМИКОВ-АНАЛИТИКОВ

И.В. Власова, В.И. Вершинин.

Омский государственный университет, 644077, г. Омск, пр. Мира 55а, vlasova@univer.omsk.su

При подготовке специалистов-химиков в классических университетах дисциплины специализации “аналитическая химия” соответствуют важнейшим *методам анализа*. В этом случае традиционный фундаментальный подход к отбору содержания учебных дисциплин позволяет сформировать систему глубоких теоретических знаний. Однако в рамках специализации студенту обычно не удается изучить состав и свойства вероятных *объектов анализа*, получить профильную подготовку под определенную группу рабочих мест, выработать систему соответствующих умений и навыков [1]. Один из вариантов улучшения профессиональной подготовки – изучение дополнительной образовательной программы (ДОП), то есть набора взаимосвязанных факультативов прикладного характера [2]. Успешное освоение ДОП подтверждается особым дипломом или сертификатом вуза. Система ДОП на химфаке ОмГУ введена с 1998 г., сейчас студентам 4-5 курсов предложены три программы по 200-300 ч общей трудоемкости: “Прикладная эколо-гия”, “Химическая экспертиза” и “Химия нефти”. Эти ДОП изучают студенты, уже освоившие основные методы анализа. Одну и ту же ДОП могут изучать студенты разных специализаций, но в каждой программе изучаются свойства и показатели качества какой-либо группы объектов анализа (вода, воздух и т.п.; пищевые продукты и объекты криминалистической экспертизы; нефтепродукты и катализаторы), в ДОП введены практикумы аналитической направ-ленности, к преподаванию привлечены специалисты контрольно-аналитических лабораторий. Поэтому освоение хотя бы одной ДОП оказывается полезным будущим аналитикам. В докладе изложена организационная схема, позволяющая студенту осваивать ДОП параллельно с изучением основной программы; приведены учебные планы ДОП; обсуждено влияние ДОП на профессиональную подготовку и трудоустройство выпускников ОмГУ.

1. Шеховцова Т.Н. , Вершинин В.И. // ЖАХ. 2001. Т.56, №1 С. 93.
2. Вершинин В.И. , Починок Т.Б. , Темердашев З.А. , Сенаторова Н.Р. // Наука и школа. 2001, №4, с. 11-19.

13С12

О ПОДГОТОВКЕ ХИМИКОВ-АНАЛИТИКОВ В ТОМСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ

Б.М. Марьянов, М.А. Киселёва, Л.Н. Скворцова

Томский государственный университет, 634050, Томск,пр. Ленина,36 dk@ xf.tsu.ru

Томский государственный университет одним из первых в России начал подготовку специалистов в области аналитической химии (с 1932 года).

В настоящее время основное внимание направлено на подготовку специалиста, способного совмещать знания и умения исследователя и практика. Содержание учебных программ спецкурсов отвечает современному состоянию аналитической химии как науки, уровню развития аналитической службы в России и отражает фундаментальный подход к специализации.

Студенты получают глубокие знания метрологических основ химического анализа, математических методов обработки полученной информации, технологии компьютерной химии (спецкурсы “Аккредитация и сертификация аналитических лабораторий”, “Хемометрика. Математические методы и ЭВМ в химии”). Для формирования представлений о методике составления схемы анализа конкретного объекта, выборе метода и оптимизации условий анализа в учебный план введены спецкурсы “Пробоотбор и пробоподготовка в химическом анализе”, “Оптимизация химико-аналитических процессов”, “Анализ конкретных объектов”.

В обучении студентов большое внимание уделяется оптическим, электрохимическим, хроматографическим и ядерно-физическим методам анализа.

Наряду с традиционными курсами учебная программа включает оригинальные спецкурсы: “Основы научных исследований”, “Современные способы пробоподготовки при анализе объектов окружающей среды”, курсы по выбору: “Сольватация и химическое равновесие”, “Химические сенсоры”, “Химия воды и способы её очистки”, “Каталитические методы в микро- и ультрамикроанализе”, “Аналитическая химия микроэлементов”.

При подготовке будущих химиков - аналитиков широко используются активные формы и методы обучения, осуществляется индивидуальный подход к выполнению лабораторных работ, внедряются элементы научного исследования.

13С13

МУЛЬТИМЕДИЙНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ В СИСТЕМЕ ПРЕПОДАВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ В БАШКИРСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ

А.В. Сидельников, Е.С. Кручкова, В.М. Пухова, Ф.Х. Кудашева

Башкирский государственный университет, химический факультет, г. Уфа, 450074, ул. Фрунзе, 32, artsid2000@mail.ru

В настоящее время одной из важных задач преподавания является создание условий для самостоятельной работы студентов и контроля этой работы. Самообучение должно быть основано в значительной степени на применении компьютерных технологий. С этой целью в нашем университете создается экспериментальная мультимедийная лаборатория аналитической химии, основу которой составляют разработанные на базе современных компьютерных технологий методические материалы, обучающие тесты, видеоролики, контрольные тесты, лекции в электронном варианте и представлено типовое оформление и математическая обработка результатов лабораторных работ.

Самостоятельная работа студентов разделена на две составляющие: обучение на дому с программным продуктом, записанным на компакт-диск и обучение в мультимедийной лаборатории. Для эффективной организации самостоятельной работы студентов лаборатория оснащена электронной библиотекой по аналитической химии, облегчающей поиск необходимой информации для решения поставленных перед студентом задач.

Практическое занятие по аналитической химии начинается с посещения студентами мультимедийной лаборатории, где каждый студент получает и закрепляет необходимые знания по выполнению лабораторных работ. При этом студенты пользуются по своему усмотрению разнообразными по форме представления материалами: текстовая электрон-

ная информация теоретических основ изучаемого метода, объяснения голосом диктора хода выполнения лабораторной работы, видеоролики лабораторной работы. Для проверки усвоения теоретических основ метода обучающийся проходит двадцатиминутный тест, являющийся своеобразным допуском к выполнению лабораторной работы. Результаты прохождения тестов каждого студента фиксируются в единую базу данных, которая позволяет проследить за успеваемостью студентов.

Таким образом, развивающаяся мультимедийная лаборатория является уникальным ассистентом, позволяющим в режиме реального времени реализовать самообучение, коррекцию знаний и их контроль.

13С14

ПРЕПОДАВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ В МИЭТ

Т.И. Хаханина, Н.Г. Никитина, Л.С. Суханова, А.Ю. Ковалева

Московский государственный институт электронной техники (технический университет), 124498, Москва, Зеленоград, проезд 4806, д.5, gce@miee.ru

Важнейшим условием развития электронной промышленности является ее обеспеченность материалами и веществами, свободными практически от всех примесей на уровне $n\times10^{-8}\div n\times10^{-6}$% мас., методами и средствами их аналитического контроля. Данные аналитического контроля являются основными показателями чистоты веществ, а возможности анализа нередко ограничивают процессы их очистки и дальнейшее применение в микроэлектронике. Преподавание аналитической химии в МИЭТ проводится 37 лет – практически с момента его основания. Разработаны и внедрены в учебный процесс программы лабораторных практикумов по «Аналитической химии» и «Физико-химическим методам анализа», включающим новейшие методы контроля: спектрофотометрия в УФ-, видимой и ИК-областях, электрохимические методы. Разработана методология анализа высокочистых веществ, позволяющая решать задачи определения $n\times10^{-11}\div n\times10^{-10}$ г/мл щелочных и тяжелых металлов в высокочистых материалах микроэлектроники. Методики выполнения измерений проб высокочистой воды на содержание неорганических загрязнений (Zn, Cd, Pb, Cu, Hg, As, F, Fe и др.) утверждены (на уровне стандартов предприятий) и внедрены в аналитическую практику ЦЗЛ завода Микрон и НПК «Технологический центр» МИЭТ. Кафедра общей химии и экологии выступила перед Госстандартом России с инициативой стандартизации разработанных методик анализа в виде ГОСТов РФ.

Результаты исследований использованы в учебном процессе при разработке и постановке ряда новых лабораторных практикумов по специализированным курсам: «Контроль чистоты материалов микро- и наноэлектроники» и «Контроль экологической безопасности объектов экосферы предприятий электронной промышленности»; при разработке и постановке ряда новых лабораторных работ по соответствующим курсам.

13С15

ДВУХУРОВНЕВОЕ ИЗУЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ В САРАТОВСКОМ АГРАРНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ

Н.Н. Гусакова, Г.Е. Рязанова, Т.В. Холкина, О.Г. Хтеранович, Ю.В. Самохина, Л.В. Лебедь

ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ им. Н.И. Вавилова», 410600,Саратов,Театральная пл. 1, sintetik@ssau.saratov

Курс аналитической химии необходим для формирования профессиональных навыков у студентов агроэкологических, агроинженерных и агрономических специальностей. Однако количество часов, отведенных по учебному плану дисциплины «Аналитическая химия», ограничивает возможности детального и углубленного изучения предмета, что предопределяет разработку новых методических подходов, позволяющих представить аналитическую химию как необходимый инструмент формирования специалиста агропромышленного комплекса.

На первом курсе студенты СГАУ изучают классические химические методы качественного и количественного анализа, а именно – химические методы обнаружения ионов элементов, а также гравиметрический метод, титриметрические методы анализа. Новыми являются темы – тест-методы анализа и элементы хемометрики.

На третьем курсе в разделе «Физико-химические методы анализа» студенты изучают

атомно-эмиссионную и молекулярную спектроскопию, в том числе спектрофотометрию и метод дифференциальной абсорбционной спектроскопии, рефрактометрию, поляриметрию, нефелометрию и турбидиметрию, а также хроматографические методы анализа. В практикуме широко представлены электрохимические методы анализа, в том числе потенциометрия, кондуктометрия, амперометрия и другие.

В процессе обучения нами используется модульно-рейтинговая система контроля знаний студентов. Творческий балл студенты могут получить за реферативную работу с периодической литературой и ресурсами Интернета, выполнение анализа сложного объекта агропромышленного комплекса, участие в деловой игре, НИРС, связанное с мониторингом пригородных агроценозов.

Студенты применяют знания и навыки, полученные при изучении аналитической химии, в научно-исследовательской работе в рамках тематики кафедры химии , а также при выполнении дипломных проектов на других кафедрах.

13С16

ПРОБЛЕМА ОБОБЩЕННОСТИ ЗНАНИЙ СТУДЕНТОВ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА

Е.В. Крылова, С.В. Земятова

Российский химико-технологический университет, им. Д.И. Менделеева, г. Москва, 125047, А-47, Миусская площадь, д. 9, : kuzn@muctr.edu.ru

Разработка учебных курсов на основе деятельностной теории учения дает возможность формировать знания с заранее запланиро-ванным уровнем усвоения по ряду параметров, в том числе по мере обобщенности, а также контролировать показатели процесса усвоения.

Анализ трудностей усвоения при решении студентами задач по физико-химическим методам анализа (ФХМА) позволил выделить следующие условия, обеспечивающие формирование обобщенных приемов их решения.

1. Представление структуры учебного материала раздела ФХМА как обобщенной схемы аналитического процесса, состоящей из последовательности действий по выделению, измерению, интерпретации и обработке аналитического сигнала.
2. Составление специальных учебных заданий на распознавание аналитических признаков определяемых компонентов в условиях задачи.
3. Организация отработки обобщенной схемы анализа объекта через использование знаковых и графических форм представления признаков объекта сначала на простых, затем на сложных объектах.

Реализация вышеназванных условий в цикле обучения дала возможность сформировать обобщенные приемы решения аналитических задач, что позволило студентам применять методы анализа подобных объектов, варьировать и выбирать условия определения компонентов, распознавать свойства компонентов объекта, которые могут выступить аналитическими в условиях задачи, оценивать влияние других компонентов объекта на результаты аналитического определения.

Контроль результатов решения аналитических задач на химико-педагогическом отделении РХТУ им. Д.И. Менделеева показал повышение уровня обобщенности знаний в курсе “Физико-химические методы анализа” в среднем на 18,3%.

Авторы выражают благодарность профессору В.В. Кузнецову за консультации и помощь при подготовке данной работы.

13С17

ОСОБЕННОСТИ ПРЕПОДАВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПРИ ПОДГОТОВКЕ СПЕЦИАЛИСТОВ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

О.Ф. Стоянова, И.В. Шкутина,

Воронежский государственный университет, 394693, Россия, Воронеж, Университетская пл., 1, common@anch.vsu.ru

Аналитическая химия является основой фармацевтического образования. Специфика преподавания аналитической химии на фармацевтическом факультете обусловлена требованиями профессиональной направленности будущего провизора, который должен решать задачи качественного и количественного анализа лекарственных средств аптечного и промышленного производства.

Университетское образование предполагает более глубокое осмысление, понимание связей между дисциплинами, обеспечение фундаментальной подготовки, которая позволит будущему провизору решать различные проблемы, выдвигаемые научно-техническим прогрессом, способствует развитию творческого мышления и формированию исследовательских навыков.

Преподавание курса аналитической химии в Воронежском госуниверситете проводится с учетом межпредметных связей с профильными дисциплинами: фармацевтической и токсикологической химией, фармакогнозией, фармакологией, фармацевтической и биомедицинской технологией, разрабатываются профилированные методические пособия. На кафедре аналитической химии в тесной связи с кафедрами фармацевтической химии и технологии, экспериментальной и клинической фармакологии осуществляется научная работа студентов по созданию новых лекарственных препаратов, форм и методов их анализа. Разработаны и внедрены спецкурсы, связанные с освоением промышленного производства новых лекарственных средств (например, "Органический функциональный анализ", "Химико-фармацевтический анализ"). Апробированы компьютерные программы для статистической обработки результатов аналитического эксперимента. Для закрепления знаний студентов и контроля их самостоятельной работы по всем разделам аналитической химии разработаны тестовые задания, введена рейтинговая система контроля знаний.

13С18

О ПРЕПОДАВАНИИ КУРСА «СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ» В СПЕЦИАЛИЗАЦИИ «ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ» НА ХИМИЧЕСКОМ ФАКУЛЬТЕТЕ СГУ

Е.Г. Кулапина, Р.К. Чернова

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, химический факультет, 410012, Саратов, Астраханская, 83, kulapinaeg@mail.ru

С 1997 г. на химическом факультете СГУ введена межкафедральная специализация "Фармацевтическая химия". Значительная роль в постановке данной специализации принадлежит кафедре аналитической химии. В курсе "Современные методы анализа лекарственных препаратов" студенты изучают документы, регламентирующие фармацевтический анализ в России, основные проблемы и перспективы развития фармацевтического анализа. Особое внимание уделяется вопросам качества и стандартизации лекарственных средств и субстанций.

При рассмотрении проблем определения компонентов лекарственных препаратов обсуждается специфика классических методов количественного анализа форм аптечного и заводского изготовления. Особое внимание уделяется методам анализа многокомпонентных лекарственных смесей, содержащих одновременно лекарственные вещества из разных групп.

Студенты знакомятся с современными методами анализа лекарственных веществ: электрохимическими, спектроскопическими, поляриметрией, рефрактометрией, масс-спектроскопией. Отдельные разделы курса посвящены применению современных аналитических методов для анализа витаминов, гормонов, антибиотиков и др. Практикум включает задачи, разработанные преподавателями кафедры (ионометрическое определение физиологически активных аминов, антибиотиков пенициллинового ряда, пепсина и др.). Студенты выполняют лабораторные работы по потенциометрическому; кулонометрическому и высокочастотному титрованию; кондуктометрии; спектрофотометрически определяют антибиотики – стрептомицин и ампициллин, методом пламенной фотометрии анализируют аспаркам на содержание калия. Лекарственные вещества определяют в препаратах различных производителей, партий и сроков хранения.

13С19

КУРС АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ДЛЯ НЕХИМИЧЕСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ ПЕДАГОГИЧЕСКОГО ВУЗА

И.А. Никифорова

Омский государственный педагогический университет, 644099 г. Омск, наб. Тухачевского, 14, i_nikiforova@mail.ru

Омский педагогический университет помимо учителей химии готовит учителей по специальности "Биология с дополнительной специальностью "Химия"", педагогов профессионального обучения по специальности "Охрана окружающей среды и природопользование", а также бакалавров образования по направлению "Естествознание", профиль "Экология". Государствен-

ные образовательные стандарты этих специальностей включают дисциплины “Аналитическая химия” или “Химический и физико-химический анализ”, либо вопросы аналитической химии (АХ) в составе дисциплины “Химия”. Цели обучения АХ студентов указанных специальностей, требуемая степень усвоения теории и практики анализа, а также время, отведенное в учебных планах на изучение этих дисциплин, значительно различаются; изучение АХ при этом затруднено из-за более слабой общехимической и математической подготовки студентов по сравнению со студентами-химиками.

Для педагогических вузов отсутствуют утвержденные типовые программы учебных дисциплин; рабочие программы дисциплин вузы разрабатывают самостоятельно. Качество преподавания АХ обеспечивается на основе тщательного отбора содержания учебного материала и выбора организационных форм проведения занятий. В частности, в ОмГПУ хорошо зарекомендовала себя такая форма методических указаний к лабораторным работам, как рабочая тетрадь, в которой приводится готовая методика эксперимента и форма отчета. Для систематического контроля качества усвоения АХ используется рейтинговая система оценки знаний студентов. Выделяется дополнительное время для изучения курсов по выбору и спецпрактикумов химико-аналитической направленности.

В докладе рассматриваются разработанные в ОмГПУ структуры учебных программ курсов АХ и родственных дисциплин для нехимических специальностей и примеры учебно-методических материалов.

13С20

СТРУКТУРА МЕТОДИЧЕСКОГО ПОСОБИЯ «ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ» ДЛЯ СТУДЕНТОВ ПЕДАГОГИЧЕСКОГО ПРОФИЛЯ

Ю.М. Дедков *, Е.Г. Котляр**, О.Г. Радугина*

**Московский государственный областной университет, Москва, 107005, ул. Радио, д.10а, j13021936@yandex.ru,*
***Астраханский государственный университет. 414056, Астрахань, ул. Татищева, 20а, loktionova@astranet.ru.*

Осознание человечеством своей роли в миграции и аккумуляции различных химических соединений, загрязнении ими воды, воздуха, почвы и негативного влияния этого процесса на всё живое, вызвало потребность в формировании нового экологического образования при подготовке самых разных специалистов от педагогов до организаторов производства и общественных и политических деятелей.

В педагогических ВУЗах сегодня существуют такие специальности как учитель биологии и экологии, химии и экологии, географии и экологии, и соответственно в учебные планы включены такие дисциплины как химическая экология, прикладная экология, химия окружающей среды, экоаналитика, охрана окружающей среды и некоторые другие.

К сожалению, многие монографии, сборники и учебные пособия по природоохранной тематике имеют довольно узкую направленность и рассматривают либо правовые вопросы, либо посвящены специальным методам анализа вод, атмосферного воздуха, почв.

Подготовка учителя-эколога должна, по нашему убеждению, включать все эти аспекты, и, по возможности, систематизировать методы анализа различных объектов окружающей среды.

Результатом отражения опыта работы сотрудников кафедр химии МГОУ и аналитической химии АГУ является обсуждаемое методическое пособие «Экологический анализ».

В соответствии с учебными планами в пособии рассматриваются методы отбора, консервации и хранения проб воды, методы и методики анализа воды, в том числе определение органолептических и общесанитарных показателей, а также некоторых конкретных загрязнителей, содержание которых нормируется по соответствующим критериям вредности. Рассматриваются особенности анализа почвы на содержание неорганических компонентов, а также некоторые методы исследования воздуха. Планируется обсудить некоторые вопросы, связанные с анализом пищевых продуктов и косметических препаратов. Спектр используемых методов весьма широк: органолептические, титриметрические, физико-химические и тест методы.

13С21

КОНСТРУИРОВАНИЕ ТЕСТОВ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Л.И. Иванова, А.Б. Дмитриев, Л.С. Ушакова

Пятигорская государственная фармацевтическая академия, г. Пятигорск, пр. Калинина, 11, analyt@pgfa.ru

Одной из форм текущего и рубежного контроля, применяемых на кафедре аналитической химии, является тест-контроль, позволяющий быстро и объективно оценивать знания большого числа студентов. Достоверность этой оценки зависит в первую очередь от качества самого теста.

Основными показателями качества тестовых заданий являются:

трудность задания, измеряемая в логитах трудности: $\ln q_j/p_j$, где q_j – доля неправильных ответов на задание j; $p_j = 1- q_j$, вариация баллов каждого задания, мерой которой является стандартное отклонение $s_{y;}$ дифференцирующая способность, измеряемая величиной коэффициента корреляции (r_{jy}) задания с суммарным баллом теста; величина коэффициента интеркорреляции заданий (r_{ij}), которая должна быть в пределах 0 - 0,3. Задания с $r_{ij} > 0,5$ исключают из теста.

Показателями качества теста в целом являются надежность теста *r*, рассчитываемая по формуле Кьюдера-Ричардсона:

$$r = \frac{s_y^2 - \sum p_j q_j}{2s_y^2} + \left[\left(\frac{s_y^2 - \sum p_j q_j}{2s_y^2} \right)^2 + \frac{\sum r_{xy}^2 p_j q_j}{2s_y^2} \right]^{1/2}$$

Надежность считается отличной при r>0,9, хорошей при r>0,8 и удовлетворительной при r>0,7.

Для выполнения всех необходимых вычислений предложена программа расчета, выполненная в среде электронной таблицы Excel и позволяющая после ввода экспериментальных данных в виде матрицы тестирования получить полную картину качества тестовых заданий и теста в целом, включая гистограмму тестовых баллов.

По предлагаемой программе был проведен анализ качества теста текущего контроля знаний по качественному анализу, состоящего из 10 заданий с выборочным ответом и итогового тестирования по всему курсу качественного анализа, содержащему 30 заданий открытой формы. Надежность первого теста – 0,69 (практически удовлетворительная), итогового тестирования – 0,83 (хорошая). Корреляция почти всех заданий с суммарным тестовым баллом была больше 0,5, в то время как все коэффициенты интеркорреляции не превышали 0,29. Было протестировано 372 студента, поэтому полученные результаты можно считать надежными.

13С22

ПРЕПОДАВАНИЕ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ ДЛЯ СПЕЦИАЛЬНОСТИ “СТАНДАРТИЗАЦИЯ И СЕРТИФИКАЦИЯ” ПО МНОГОУРОВНЕВОЙ СТРУКТУРЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА

В.А. Соломонов, Е.Г. Хомутова

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, 117571 Москва, пр.Вернадского, 86, Khomutova@mail.ru

Подготовка инженеров по специальности “Стандартизация и сертификация” в Московской государственной академии тонкой химической технологии осуществляется по специализациям: “Стандартизация и сертификация продукции химико-фармацевтической и биотехнологической промышленности; “Стандартизация и сертификация продукции, содержащей редкие и благородные элементы”; “Стандартизация и сертификация нефтегазоперерабатывающего производства”; “Стандартизация и сертификация в химической промышленности”.

Многоуровневый подход в подготовке специалистов в области стандартизации и сертификации позволяет реализовать освоение разнообразных методов контроля различных объектов стандартизации. На младших курсах идет обучение фундаментальным основам аналитического контроля в курсах “Основы аналитической химии” и “Физико-химические методы контроля” Эти курсы изучаются по общим программам с другими специальностями на кафедре аналитической химии.

На 4 курсе после выбора специализации изучается дисциплина “Методы контроля в химической и фармацевтической промышленности”, которая является общей для всех специализаций данной специальности, но выходит за рамки других специальностей. На 5 курсе даются методы контроля, необхо-

димые для каждой из специализаций. Начиная с 4 курса, преподавание ведется силами специалистов кафедр, которые занимаются химией и технологией соответствующей продукции.

Результативность такого подхода к преподаванию методов контроля становится очевидной при выполнении квалификационных работ. Многие их них посвящены разработке, аттестации и использованию в процессе сертификации методов контроля конкретных видов продукции.

13С23

ОСОБЕННОСТИ ПРЕДМЕТНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕГИОНАЛЬНОГО КОМПОНЕНТА В НЕКОТОРЫХ РАЗДЕЛАХ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

И.И. Ланцова, Н.Д. Авсеенко

Забайкальский Государственный педагогический университет им. Н.Г. Чернышевского г. Чита ул. Бабушкина 129 rektor@zabspu.ru

Региональный компонент в преподавании аналитической химии на примере анализа местного минерального сырья крайне необходим. На территории Читинской области в настоящее время ведется добыча черных и цветных металлов, угля, присутствуют неметаллические полезные ископаемые такие как плавиковый шпат, содержащий высококачественный флюорит, фосфатное сырье, высококалиевое и глиноземное сырье, огнеупорные и тугоплавкие глины, магнезиты и тальк, цеолиты, графиты и др. Химический анализ, как известно, требуется при решении многих важнейших проблем промышленности, экологии, экономики; и большое значение имеет химический анализ материалов в ходе технологического процесса.

Преподавание предмета Аналитическая химия включает в себя следующие разделы: метрологические основы химического анализа, теория и практика пробоотбора, типы реакций и процессов в аналитической химии, кислотно-основные реакции, реакции комплексообразования, окислительно-восстановительные реакции, методы выделения, разделения и концентрирования, гравиметрический, титриметрический, кинетические, электрохимические и спектроскопические методы анализа. Современный образовательный процесс по дисциплинам химического цикла вообще и по аналитической химии в частности диктует настоятельную необходимость включения информационных технологий (ИТ). Включение ИТ позволит наполнить содержание предмета аналитическая химия (региональный компонент) иллюстрационным материалом со звуковым сопровождением, а лабораторный практикум позволит увидеть значительную часть лабораторных исследований и следовательно существенно снизить затраты на химические реактивы и прочее.

13С24

МЕСТО КУРСА АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ В УЧЕБНЫХ ПЛАНАХ

О. Файзуллаев, О.О. Файзуллаев

Самаркандский государственный университет,Самарканд, 703004, Университетский бульвар, 15. Узбекистан, fayzullayev@rambler.ru fof1946@samdu.uz

Аналитическая химия как предмет преподается в вузах, техникумах, колледжах и т. д. По нашему мнению, нынешнее место аналитической химии в системе преподавания различных наук не отвечает требованиям времени. Сейчас аналитическая химия преподается после изучения общей и неорганической химии, что, на наш взгляд, не соответствует современным объектам и методам анализа. В прошлом аналитическая химия развивалась в направлении анализа неорганических объектов. Однако в настоящее время большое внимание уделяется разработке методов и методик органического, элементорганического и анализа. Широко применяются физические и физико-химические методы, требующие знаний в области физической, коллоидной химии, химии высокомолекулярных соединений, физики и математики. Все это требует пересмотра времени изучения аналитической химии. По нашему убеждению, аналитическую химию следует преподавать не только после неорганической, но и органической, физической, коллоидной химии, химии высокомолекулярных соединений, физики и математики.

Было бы неплохо, если бы будущие химики изучали основы биологии и биохимии, так как в настоящее время развиваются биологические и биохимические методы анализа, которые применяют не только в биологии и ме-

дицине, но и в химии и химической технологии.

13С25

ИНФОРМАЦИОННЫЕ РЕСУРСЫ ПО ХИМИИ И СМЕЖНЫМ НАУКАМ

А.Н. Панкратов

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, ул. Астраханская, 83, PankratovAN@chem.sgu.ru

Особенность аналитической химии как науки синкретической - взаимопроникновение идей, представлений, теорий, концепций, методов и практики различных областей химии, а также смежных наук, среди которых - физика, электроника, биология, биофизика, биохимия, биотехнология, иммунология, токсикология, медицина, геохимия, минералогия, петрография, гидрология, экология, математика, кибернетика, информатика, квантовая механика и квантовая химия и др. Вследствие этого для аналитиков представляют интерес Web-ресурсы как по химии, так и по естественным наукам вообще.

Нами систематизированы и обобщены сведения об информационных ресурсах по химии (включая аналитическую) и смежным наукам в следующих аспектах.

1. Рассмотрены многочисленные случаи объединения, дивергенции и прекращения выпуска научных журналов, а также инкорпорирования одного журнала в состав другого. Изменения статуса научных изданий отражают две противоположные и параллельно проявляющиеся тенденции современной науки - ее интеграцию и дифференциацию, а также динамизм развития.

2. Представлена информация о большом числе Издателей научной литературы (издательства, научные учреждения и организации, учебные заведения, общества, ассоциации, федерации), на долю которых приходится огромное количество выпускаемой в мире печатной и электронной продукции, а также электронных библиотек, поисковых систем, баз данных и каталогов естественнонаучной литературы, с указанием Web-адресов.

На сайтах ряда издательств, библиотек, поисковых систем, баз данных, каталогов организован поиск информации по авторам, по названиям статей, журналов, книг, по предмету исследования, по областям науки, по ключевым словам и т. п.

Многие электронные библиотеки предоставляют выход на Web-сайты Издателей, что существенно облегчает выяснение подробных сведений об издаваемых ими журналах (адреса, редакторы, цели, характер рассматриваемых проблем, круг читателей, условия подписки, инструкции для авторов, охрана авторского права, оглавление, рефераты и полные тексты статей, новости и др.) в сети Интернет.

Секция 14.
Электрохимические методы анализа

Устные доклады

14У1

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ С ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Г.М. Мокроусов, Г.В. Лямина, Н.М. Коршикова

Томский госуниверситет, кафедра аналитической химии, 634050 г. Томск, пр. Ленина 36 mgm@xf.tsu.ru

Превращения веществ на границе твердое тело – жидкость, в том числе при наложении электрического поля, достаточно хорошо изучены и широко используются. Однако в литературе практически отсутствуют сведения о превращениях металлов и их соединений на межфазной границе с твердым электролитом. Исследование этих процессов важно для решения ряда задач, включая создание новых подходов и методов экспрессного неразрушающего исследования и анализа элементного и фазового состава веществ и поверхности. Нами на примере отдельных систем металл (соединение металла) – ионопроводящий полимер рассмотрены такие превращения; в результате этого предложен новый способ экспрессного “сухого” отбора пробы металлов и варианты метода вольтамперометрии (ВА) с полимерным электролитом. Последние позволяют осуществлять определение фазового и/или элементного состава проводящих и непроводящих металлсодержащих объектов любого размера/формы, включая их поверхность, как с совмещением подготовки пробы и проведения анализа по месту и времени, так и раздельно. Полимерный электролит может служить также в качестве сенсорной части индикаторного электрода, что позволяет совместить отбор пробы и анализ по месту его проведения, а в качестве фонового электролита использовать твердый или жидкий электролит.

Исследуемое вещество вводится в электролит путем гетерофазной сорбции (или проведения межфазных электрохимических превращений) при прижатии электролита к поверхности объекта (без или при подаче внешнего напряжения), а также методом механического внедрения пробы в твердой или жидкой форме или ее осаждения из воздушной/паровой среды. Поскольку отпадает необходимость использования жидкого электролита и его герметизации, то упрощается автоматизация и осуществляется миниатюризация аналитических систем.

Метод апробирован на ряде систем, включая нано- и микро размерные порошки меди. Он позволяет идентифицировать фазы, которые неустойчивы в жидких средах.

14У2

ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

А.И. Каменев, И.П. Витер, Н.Д. Пущаровский, П.С. Иванов

Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119992, ГСП-2, г.Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3, Химический факультет. nickpush@yahoo.com

Изучены особенности процессов электрохимического модифицирования поверхности дисковых рабочих электродов из углеродных материалов (графита, стеклоуглерода, углеситалла, твердотельной пасты и аналогичных пастовых электродов), их влияние на формирование электрохимических концентратов и параметры получаемых аналитических сигналов (АС) тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ). Исследование проводили на компьютеризованных установках АВА-2, ХАН-2 и ТА-2, обеспечивающих реализацию различных вариантов анодной ИВ. Выбраны оптимальные значения концентрации хлоридно-аммонийного фонового электролита и pH, частоты и амплитуды переменного напряжения, величины задержки, скорости развертки напряжения, а также соответствующих параметров инверсионно-вольтамперометрического цикла: регенерации, электролитического концентрирования, успокоения раствора и регистрации АС.

Установлено, что для получения устойчивых и воспроизводимых величин АС электрохимическое модифицирование поверхности дискового электрода и формирование микрокапельного ртутного покрытия (при получении того или иного варианта ртутно-графитового электрода) следует проводить в течение некоторого промежутка времени, необходимого как для стабилизации ртутной «пленки», так и для образования на поверхности рабочего электрода из углеродного материала при анализе многокомпонентной пробы сначала электрохимических концентратов

кадмия, свинца, меди, висмута и сурьмы (pH фонового электролита 2-3), затем после изменения того же самого исследуемого раствора до 8-9 – марганца и цинка. Следует отметить, что информацию о процессе модифицирования поверхности твердого электрода и взаимосвязанных с ним процессах формирования и растворения электрохимических концентратов, а также регистрации АС металлов получают, проводя эксперимент при малых временах электролиза и других стадий инверсионно-вольтамперометрического цикла.

Перспективность предложенных подходов подтверждена результатами определения методом ИВ микропримесей ряда вышеуказанных и некоторых других тяжелых металлов в реальных объектах – пробах поверхностных и подземных вод (до и после предварительной очистки), а также питьевых вод. Величина относительного стандартного отклонения при определении указанных тяжелых металлов не превышала 0.15. Полученные данные были использованы для оптимизации и корректировки технологических процессов очистки различных водных объектов.

14У3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В СЛОЖНЫХ РАСТВОРАХ С ПОМОЩЬЮ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ И МУЛЬТИСЕНСОРНЫХ СИСТЕМ

А.В. Легин, Д.О. Кирсанов, А.П. Куликова, А.М. Рудницкая, Ю.Г. Власов

Лаборатория химических сенсоров, Санкт-Петербургский Университет, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9, andrew@KL13930.spb.edu, www.electronictongue.com

Одной из задач современной аналитической химии является разработка быстрых, удобных и надежных методов определения органических компонентов различных растворов и смесей, в частности, содержания различных органических кислот. Привлекательным решением проблемы представляется использование химических сенсоров и/или сенсорных систем типа «электронный язык», измерения с помощью которых просты и быстры, не требуют сложного оборудования. Кроме того, мультисенсорные системы позволяют проводить одновременный многокомпонентный анализ сложных по составу растворов, например используемых в биотехнологии.

В настоящей работе изучены полимерные мембранные материалы различных составов на основе ПВХ, *о*-нитрофенилоктилового эфира и набора активных веществ – тетрафенилметаллопорфиринов, ЧАС различной структуры и производных трифторацетил бензойной кислоты. Изучена чувствительность и селективность новых потенциометрических сенсоров в водных растворах к анионам органических кислот: уксусной, лимонной, щавелевой, молочной, яблочной, янтарной и винной, при постоянном значении pH 6. Установлено, что большинство сенсоров обладают воспроизводимым откликом к анионам всех изучаемых кислот в широком интервале концентраций (10^{-6} – 10^{-2} моль\л). Наклон функции сенсоров, например, на основе металлопорфиринов, к однозарядным анионам, в частности к ацетату, составляет 53-54 мВ\декаду, а для анионов всех двухосновных кислот наклон составляет 24±3 мВ\декаду для большинства сенсоров. Селективности сенсоров различных составов к аниону одной кислоты могут существенно (более чем в 100 раз) отличаться, что открывает возможности для их успешного аналитического применения в составе массива сенсоров «электронного языка». Такая мультисенсорная система успешно применена для количественного определения содержания лимонной и щавелевой кислоты в питательной среде биотехнологического производства со средней погрешностью 6-8%.

14У4

ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКАЯ КУЛОНОМЕТРИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАКРОСОДЕРЖАНИЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СОЕДИНЕНИЯХ СЛОЖНОГО СОСТАВА

В.И. Широкова, И.В. Маркова, А.М. Демкин

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19, shirokova@geokhi.ru

Метод кулонометрии, как правило, является методом определения одного из компонентов анализируемого соединения. Достаточно полные данные по кулонометрическому определению благородных металлов обобщены в обзорах [1-4]. Разработка методов определения макросодержаний с высокой точностью всех компонентов анализируемого соединения актуальна не только для установления состава новых материалов, но и для определения благородных металлов в различных объектах.

В ГЕОХИ РАН разрабатываются методики многокомпонентного потенциостатического кулонометрического (ПК) определения больших содержаний Au, Ag, Pt и Pd в соединениях сложного состава (например, ювелирных и стоматологических сплавах, косметических и лекарственных препаратах и др.). Для сплавов различных составов, содержащих не только благородные, но и тяжелые металлы, разработаны методики определения двух и более компонентов с близкими потенциалами электровосстановления или электроокисления (например, Au и Ag; Pd и Pt; Au, Ag и Pt; Ag, Pt и Cu; Au, Ag и Cu и др.). Относительное стандартное отклонение для всех методик составляет 0,001-0,005, погрешность определения - 0,1 - 0,5%.

Развитие многокомпонентного метода ПК для анализа сложных соединений с высокими метрологическими параметрами имеет хорошую перспективу, а увеличение числа компонентов, определяемых из одной пробы, значительно расширит области применения метода

1. Езерская Н.А., Кабанова О.Л., Стрильченко Т.Г. //Журн.аналит.химии. 1988. Т.43. N.11. С.1925.

2. Кабанова О.Л., Широкова В.И. //Журн.аналит.химии. 1995. Т.50. N.8. С.818.

3. Аналитическая химия металлов «платиновой группы». //Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. (Ред.). М: Едиториал УРСС. 2002. С.265.

4. Широкова В.И. //Журн.аналит.химии. 2003. Т.58. N.9. С. 928.

Стендовые сообщения

14C5

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ЭЛЕКТРОДАХ, ПОКРЫТЫХ ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКОЙ С ОСАЖДЕННЫМ ПАЛЛАДИЕМ

Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, А.В. Гедмина, Г.К. Будников

Казанский государственный университет, 420008, ул. Кремлёвская 18, Larisa.Shaidarova@ksu.ru, Irina.Chelnokova@ksu.ru

Разработка химически модифицированных электродов (ХМЭ) с электрокаталитическими свойствами является перспективным направлением электро-аналитической химии. В качестве медиаторов таких сенсоров часто используются платиновые металлы. Включение электролитических осадков металлов платиновой группы в пористые полимерные пленки или в композитные пленки на основе двух полимеров приводит как к увеличению их каталитической активности, так и стабильности сенсоров на их основе. Изучено электроокисление аскорбиновой кислоты (АК) на электродах из стеклоуглерода (СУ), модифицированных пленками из полианилина (ПАн), поливинилпиридина (ПВП) и нафиона (НФ) с электроосажденными частицами палладия.

Палладий, инкорпорированный в ПВП- и ПАн-пленки, проявляет каталитическую активность при окислении аскорбиновой кислоты. Электрокаталитический эффект регистрируется при E = 0.35 В и проявляется в многократном увеличении токов пиков медиатора в присутствии субстрата и уменьшении перенапряжения окисления АК на 350 мВ. Среди рассматриваемых композитных пленочных электродов наибольший каталитический эффект по току наблюдается на электроде Pd-ПАн-СУ, что объясняется медиаторными свойствами ПАн. Воспроизводимость тока пиков окисления АК, регистрируемых на Pd-ПАн-СУ, хуже, чем на Pd-ПВП-СУ, что связано с окислительной деградацией ПАн. Кроме того, электрод Pd-ПАн-СУ можно использовать только в кислой среде, так как при pH > 4 ПАн не электроактивен. Линейная зависимость величины тока пика окисления АК в кислой среде от ее концентрации линейна в интервале от 1×10^{-2} М до 1×10^{-6} М на Pd-ПВП-СУ, от 1×10^{-2} М до 1×10^{-8} М на Pd-ПАн-СУ.

Для увеличения стабильности ПАн-пленки электро-полимеризацию анилина осуществляли на СУ, покрытым пленкой из НФ. Использование композита ПАн-НФ с включенными частицами палладия позволяет увеличить область допирования ПАн и проводить определение АК в широкой области pH.

14C6

ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ. ТЕОРИЯ ОБРАТИМОГО ЭЛЕКТРОДНОГО ПРОЦЕССА НА РТУТНО-ПЛЕНОЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ПРИ ЛИНЕЙНОМ ИЗМЕНЕНИИ ПОТЕНЦИАЛА

Б.Ф. Назаров, Е.В. Ларионова, А.Г. Стромберг

Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр Ленина. 30, evs@anchem.chtd.tpu.ru

Изучен обратимый циклический процесс накопления и растворения вещества на ртутно-пленочном электроде (**РПЭ**) при линейно-меняющемся потенциале (**ЛМП**). Диффузионную задачу в виде системы дифференциальных уравнений с граничными и начальными условиями решали методом преобразования Лапласа. В данной работе используется дополнительное краевое условие Немова, которое определяет концентрацию вещества на границе электрод/раствор в условиях несимметричной диффузии. Обсуждена форма циклического изменения потенциала при практической реализации одно- и многоциклического процесса в данных условиях. Рассчитано время электролиза, необходимое для достижения равновесного значения потенциала. В результате рассчитан полный контур вольтамперных кривых для анодного и катодного процессов при ЛМП на РПЭ в широком интервале значений параметра $H = l\sqrt{\sigma}/\sqrt{D}$ (где l – толщина ртутной пленки, $\sigma = nFW/RT$, W – скорость изменения потенциала, D – коэффициент диффузии) с учетом влияния равновесного потенциала E_p и потенциала обращения развертки E_λ.

С целью сравнения формы анодных и катодных кривых оценены основные параметры пика (высота пика, положение максимума, ширина пика на полувысоте). Показано, что форма анодных и катодных пиков существенно различаются. В частности, нисходящая ветвь катодной вольтамперной кривой имеет корневой характер, что связано с асимметрией электродного процесса. Ширина пика на полувысоте для анодного процесса меняется от 204/n до 65/n мВ, а для катодного от 204/n до 92/n мВ. Отношение высот анодного к катодному пику больше 1 и уменьшается при уменьшении H. Для тонких пленок положение максимумов катодных и анодных пиков смещено относительно стандартного потенциала в отрицательную область. Обсуждено влияние H, E_p и E_λ на форму кривых.

Работа поддержана индивидуальным грантом ТПУ за 2004 г.

14C7

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СМЕСЕЙ Sn(II), In(III) И Pb(II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕПРЕРЫВНОГО ВЕЙВЛЕТ-ПРЕОБРАЗОВАНИЯ

В.К. Лунина, Л.К. Шпигун

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Ленинский просп., 31. shpigun@igic.ras.ru

В электроанализе нередко наблюдаются случаи, когда вольтамперометрические пики различных металлов перекрываются. Исторически первым подходом к разделению перекрывающихся сигналов в полярографии было использование химических реагентов, образующих комплекс с одним из компонентов смеси, что приводило к сдвигу потенциала или полному маскированию компонента. Кроме того, часто применяют инструментальные подходы, регистрируя вольтамперограммы в режиме ДИВА или ВПТ. Однако наиболее универсальным решением проблемы представляется использование математических методов обработки экспериментальных кривых: аппроксимации, многовариантного разложения, многовариантной калибровки, метода ортогональных функций, а также фильтра Кальмана.

Нами исследованы возможности анализа смесей Sn(II), In(III) и Pb(II) методом анодной ИВА на СУЭ, модифицированном пленкой ртути непосредственно в результате электролиза из растворов фонового электролита, содержащего ионы ртути(II). Анодные кривые регистрировали в режиме ВПТ-П, а затем обрабатывали методом непрерывного вейвлет-преобразования. В качестве материнских вейвлет-функций были выбраны гауссовы вейвлеты четных порядков.

Показано, что в случае вейвлет-спектра экспериментальных сигналов выбор значения коэффициента масштабирования позволяет

не только разделить перекрывающиеся сигналы Sn, Pb и In, но и избавиться от экспериментальных шумов, локализованных в высокочастотной области спектра. Наблюдаемая «устойчивость» вейвлет-спектров к экспериментальному шуму позволяет достичь высокой чувствительности и селективности определений без использования трудоемких операций физико-химического разделения близких по свойствам элементов. Есть все основания полагать, что этот метод в будущем найдет широкое применение в ПИ электроанализе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 03-03-656.

14C8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Л.Н. Ларина, Н.А. Колпакова, С.В. Романенко, Л.А. Хустенко

Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр Ленина. 30, lucy@anchem.chtd.tpu.ru

Цель работы – изучение физико-химических закономерностей электроокисления ртути на твердых электродах и разработка экспрессной и чувствительной методики определения ртути в питьевых, природных водах и почвах методом инверсионной вольтамперометрии.

Для решения задачи количественного анализа применен комплексный подход: изучены закономерности процесса электроосаждения ртути на модифицированных углеродных электродах, выбраны оптимальные условия определения ртути, исследованы различные способы подготовки проб, развиты и применены математические методы обработки аналитических сигналов ртути.

Изучены начальные стадии процесса электроосаждения ртути на углеродных электродах, модифицированных рядом металлов, обоснован выбор золота в качестве модификатора.

Исследована причина смещения потенциала пика электроокисления ртути в анодную область потенциалов в присутствии золота. Показано, что смещение обусловлено окислением ртути из амальгамы с золотом. По значениям энергий связи ртуть–золото рассчитано теоретическое смещение потенциала пика в зависимости от мольной доли ртути в осадке, проведено сравнение с наблюдаемым на практике потенциалом пика ртути.

Установлено оптимальное количество золота на электроде с точки зрения чувствительности определения, диапазона линейности градуировочной характеристики и долговременной стабильной работы электрода.

Разработанная методика определения ртути на углеродном электроде, модифицированном золотом, позволяет определять ртуть в природных водах и почвах от 0.02 мкг/дм^3 при времени накопления не более 5 минут. Озонирование как способ подготовки сокращает время анализа, исключает потери ртути.

Для повышения точности определения концентраций ртути применялось методика оценки систематической погрешности с помощью моделирования аналитических сигналов ртути эмпирическими функциями. Применение математических методов при обработке аналитических сигналов позволило определять ртуть с погрешностью не более 25%.

Работа поддержана индивидуальным грантом ТПУ 2004 года.

14C9

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЗОЛОТА(III) И СЕРЕБРА НА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ИХ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В.А. Захаров*, З.А. Мансуров*, И.М. Бессарабова*, Р.М. Мансурова**

** Казахский национальный университет,*
*** Институт проблем горения, 480012, Казахстан, Алматы, Кафасай батыра, 95а, alinex@nursat.kz*

Для извлечения, разделения и концентрирования металлов все большее применение находят синтезированные карбонизацией материалы растительного происхождения. Нами исследовались зауглероженные абрикосовые косточки (ЗАК), виноградные косточки (ЗВК) и шелуха злаковых культур (ШЗК) на сорбционную способность к хлоридному комплексу Au(III) и нитрату серебра. Эти зауглероженные материалы (ЗМ) хорошо сорбируют золото(III) и серебро(I). По отношению к Au(III) ЗМ являются редокс-сорбентами и при сорбции Au(III) оно выделяется на поверх-

ности 3М в металлическом состоянии. Скорость и полнота сорбции Au(III) и Ag(I) возрастает в ряду ЗВК < ЗАК < ШЗК. Сорбции не мешает присутствие значительных количеств Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II), Fe(III), Pt(IV), Hg(II), As(V). На угольно-пастовом электроде (УПЭ), модифицированном 3М, золото и серебро накапливается при разомкнутой цепи, а при снятии вольтамперных кривых дают анодный пик. Величина пика растет с увеличением концентрации благородного металла в растворе, времени предварительного накопления и содержания ЗОП в пасте. Нижний предел обнаружения составляет $1{,}0 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Определению не мешают указанные выше примеси металлов. Определение проводят следующим образом: помещают УПЭ, модифицированный ЗОП, в солянокислый раствор, содержащий ионы Au(III), выдерживают в нем при перемешивании 5-20 мин. Затем электрод промывают, переносят в электрохимическую ячейку и регистрируют дифференциальную вольтамперную кривую в диапазоне потенциалов от 0 до +1,2 В (отн. х.с. э) при скорости поляризации 20 мВ/с на фоне 0,1М соляной кислоты. Концентрацию Au(III) рассчитывают по высоте анодного пика (при +0,80 В), используя градуировочный график, построенный по стандартным растворам Au(III).

14С10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЙОДА В МОЧЕ МЕТОДОМ КАТОДНОЙ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Е.Е. Иванова, Г.Н. Носкова, Т.П. Толмачева, В.И. Чернов

Томский политехнический университет, ООО «НПП «ТОМЬАНАЛИТ», 634050 Россия, г.Томск, пр.Ленина, 30, tan@mail.tomsknet.ru

Концентрация йода в моче достаточно точно отражает величину его потребления с пищей и может служить критерием оценки содержания йода в организме для выявления йоддефицитных заболеваний на ранней стадии.

Содержание йода в моче определяли методом катодной инверсионной вольтамперометрии после перевода всех его форм, присутствующих в моче, в иодид-ионы. Дезактивацию растворенного кислорода и восстановление соединений йода с положительной валентностью до иодид-ионов проводили путем УФ-облучения анализируемого раствора на фоне 0,5 М раствора муравьиной кислоты. В качестве индикаторного электрода использовали серебряный модифицированный электрод, позволяющий проводить более 200 определений без регенерации рабочей поверхности. При анализе разбавленных даже в 50-100 раз проб не удалось выделить аналитический сигнал иодид-ионов. Для устранения мешающего влияния матрицы пробы использовали следующие методы подготовки проб: «мокрую минерализацию» различными окислителями, озонирование, фотохимическую обработку и озоление с добавками. Эффективность применения каждого из методов оценивали по возможности получения аналитического сигнала, обеспечивающего количественную оценку содержания общего йода в моче. Использование «мокрой минерализации» и озонирования не позволило добиться удовлетворительных результатов при последующем анализе. Полного разложения органических веществ можно достигнуть озолением пробы. Однако, у этого способа подготовки проб есть ряд недостатков: возможность улетучивания йода или загрязнения пробы используемыми реактивами, а также длительность – до 5 часов. Ультрафиолетовое облучение разбавленных проб мочи с добавлением муравьиной кислоты приводит к результатам анализа, сравнимым с результатами анализа минерализованных проб. Для ускорения процесса разрушения органических веществ в разбавленные пробы мочи перед облучением добавляли перекись водорода и 1 М раствор нитрата калия. Выбраны оптимальные условия фотохимической обработки проб и проведения измерений, позволяющие снизить время определения содержания йода в моче до 30 минут.

14С11

БЕЗРЕАГЕНТНАЯ ПОДГОТОВКА ЖИДКИХ ПРОБ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

И.Е. Стась, Т.С. Ивонина

Алтайский государственный университет, 656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, ivonina@chemwood.dcn-asu.ru

Аналитическое определение в методе инверсионной вольтамперометрии (ИВА) зачастую проводится в присутствии адсорбирующихся примесей органической природы, искажающих результаты анализа. Для устранения мешающего влияния поверхностно-активных веществ (ПАОВ) применяют, например, фото- или термодеструкцию, которые предполагают внесение

дополнительных реактивов, а, следовательно, сопровождаются дополнительным загрязнением пробы и расходом реагентов. В связи с этим поиск и разработка новых методов неразрушающей безреагентной подготовки пробы, например, с помощью обработки анализируемого раствора высокочастотным (ВЧ) электромагнитным полем, является актуальной задачей.

Показана возможность десорбции ПАОВ с поверхности индикаторного электрода путем ее активации ВЧ полем и устранения, тем самым, ингибирующего действия ПАОВ на скорость электродной реакции. В качестве ПАОВ использовали бутанол, ионы $ТБА^+$ и лаурилсульфата. Поле налагали с помощью генератора ВЧ сигналов выходной мощностью 1 Вт и диапазоном частот 30-200 МГц.

Показано, что при облучении системы ВЧ полем наблюдается увеличение сигналов исследуемых элементов, подавленных ПАОВ. Характер частотной дисперсии зависит от природы органического вещества и иона-деполяризатора. Зачастую при ВЧ воздействии наблюдается даже превышение величины исходных сигналов, зарегистрированных до введения в раствор ПАОВ.

Полученные результаты нашли практическое применение при проведении ИВ анализа жидкой фазы снеговых проб на содержание ионов тяжелых металлов. Проведено сравнение результатов, полученных при ультрафиолетовом облучении анализируемого раствора в присутствии 0.1 М HCOOH и при воздействии поля, частотой 50 МГц. В последнем случае аналитическое определение проводилось с использование естественного солевого фона. Получены сопоставимые результаты.

14С12

ВЛИЯНИЕ 2-КАРБОКСИДИФЕНИЛАМИНА НА ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Eu(III) НА ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Р.Н. Золотарь, Е.В. Иванова

Дальневосточный государственный университет, 690950 Владивосток, ул.Октябрьская, 27, zrn@chem.dvgu.ru

Исследование электродных реакций систем металл-лиганд, проявляющих электрохимическую активность, является основой разработки электроаналитических методов дифференцированного пределения РЗЭ. Методами циклической и катодной вольтамперометрии на графитовом электроде в водной среде при pH 1-6 и скорости развертки потенциала 5-50мВ/с исследовано электохимическое поведение Eu(III). Показано, что Eu(III) дает одноэлектронную необратимую волну восстановления при потенциале – 0,6В (отн.нас.х. с.э.), потенциал которой практически не зависит от pH, предел обнаружения Eu(III)при этом составляет 10^{-4}моль/л. Определены параметры электровосстановления Eu(III) в среде вода-АЦН и вода-ДМСО (1:1) при pH 1-6 и параметры электроокисления 2-карбоксиДФА в тех же фоновых электролитах.

Синтезирован, выделен, исследован методами ИК- и люминесцентной спектроскопии комплекс Eu-(2-карбоксиДФА)·$3H_2O$. В ИК спектре при комплексообразовании исчезает ПП валентных и деформационных колебаний карбокси-группы неионизированной карбоновой кислоты, по смещению на 104$см^{-1}$ валентных колебаний карбокси-группы можно предположить бидентатную координацию карбоксилат-иона к Eu(III) . Появление ПП в области 448 $см^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям связи O-Eu и вышеизложенное предполагает структуру ковалентного хелата соединения Eu(III) – 2-карбоксиДФА.

Исследовано влияние 2-карбоксиДФА на параметры катодных вольтамперограмм Eu(III) в смешанных водно-органических фоновых электролитах. По величине катодного смещения потенциала восстановления Eu(III) рассчитаны константы образования комплексов в растворах. Увеличение тока электровосстановления Eu(III) при комплексообразовании дало возможность снизить предел его обнаружения в смешанных водно-органических фоновых электролитах до 10^{-6}моль/л . Предложена методика определения Eu(III) на фоне Nd(III) и Tb(III) в водно-органических фоновых электролитах на графитовом электроде методами катодной вольтамперометрии.

14С13

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ Re(VII) НА ГРАФИТОВОМ И ЗОЛОТО-ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДАХ

Н.А. Колпакова, О.В. Августинович, Л.Г. Гольц

Томский политехнический университет, 634034 г.Томск, просп. Ленина, 30, aov862@ngs.ru

Методом вольтамперометрии исследовали электрохимическое поведение Re(VII) в кислых средах на графитовом и золото-графито-

вом электродах (электрод сравнения – ХСЭ). В работе были исследованы процессы электровосстановления ионов рения(VII) и процессы электроокисления полученного осадка. В связи с тем, что предельный диффузионный ток электровосстановления рения наблюдается при потенциале электролиза E=–1,2 В, этот потенциал был выбран в качестве потенциала электроконцентрирования. Оптимальным фоном для электроконцентрирования Re(VII) оказалась 1 М HNO_3. Кинетика электрохимического восстановления изучалась с использованием покоящегося и вращающегося электродов. По гидродинамическим критериям Х.З. Брайниной процессы как электровосстановления, так и электроокисления контролируются диффузионными процессами, то есть являются обратимыми. Установлено, что в растворе HNO_3 электровосстановление Re(VII) происходит до металла. Равновесный потенциал данного процесса E^o=0,264 В и отвечает реакции:

$ReO_4^-+8H^++7e=Re+2H_2O$

При электроокислении Re при потенциалах 0÷0,5 В образуется ReO_4^-. В процессе электроокисления наблюдается двойной анодный пик: $E_{па1}$=0,2 В, $E_{па2}$=0,4 В. Установлено, что процесс электроокисления металлического рения протекает стадийно. При электроконцентрировании рения совместно с золотом в режиме «in situ» наблюдается электровосстановление сплава Re-Au. Электроокисление этого сплава сопровожддается равномерным электроокисленим рения с золотом при потенциале E=+0,7 В. Потенциал пика зависит от мольной доли рения в сплаве с золотом, что указывает на образование сплава типа твёрдого раствора.

14С14

ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРОФУРАНОВЫХ АНТИСЕПТИКОВ

С.В. Харитонов, В.А. Демин, В.И. Зарембо

Санкт-Петербургский государственный технологический институт 190013, Санкт-Петербург, Московский просп., 26, Sidney@bk.ru

Достоинства ионометрического анализа неоспоримы. Это высокая экспрессность и точность в сочетании с возможностями определения как неорганических, так и органических ионов, простота аппаратурного оформления при приемлемых, в большинстве случаев, сроках службы ионометрических датчиков.

Целью работы явилось создание и исследование свойств ионоселективных электродов (ИСЭ) для определения нитрофурановых антисептиков (НФА), содержащих фрагменты гидантоина и семикарбазона с подвижными атомами водорода (фурацилин, фурадонин, фурагин), способными к отщеплению с образованием органических анионов.

В качестве электродноактивных соединений для мембран ИСЭ использовали ассоциаты анионов НФА с катионом тетрадециламмония. В состав мембран также вводили субэквимолярные количества липофильных солей.

Изучены свойства полученных электродов: крутизна электродной функции, линейный диапазон зависимости потенциала от величины pC, влияние pH, время отклика и др. Определены коэффициенты селективности в отношении ряда посторонних ионов и время жизни ИСЭ. ИСЭ обладают вполне приемлемыми характеристиками и функционируют в широком концентрационном интервале - от 10^{-1} до 10^{-6} М. Дрейф потенциала не превышает 2 мВ/сутки. Время достижения равновесного значения потенциала ИСЭ зависит от концентрации раствора и составляет около 20 сек для растворов с концентрацией 10^{-3}-10^{-2} и 30-50 секунд для растворов меньшей концентрации. Взаимная селективность электродов увеличивается с увеличением гидрофобности НФА в ряду фурацилин < фурадонин < фурагин. Недостатком ИСЭ является отсутствие якро выраженного диапазона pH функционирования, в связи с чем необходимо проддерживать постоянное значение pH растворов. Наиболее подходящим для этого является боратный буферный раствор.

Разработаны методики прямого потенциометрического определения НФА в лекарственных формах.

14C15

ВЛИЯНИЕ pH НА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К ОРГАНИЧЕСКИМ КАТИОНАМ

С.В. Харитонов, В.А. Демин, В.И. Заремба

Санкт-Петербургский государственный технологический институт 190013, Санкт-Петербург, Московский просп., 26, Sidney@bk.ru

На примере органических соединений, содержащих первичные - четвертичные аминные атомы азоты и различные функциональные ионогенные группы, изучено влияние pH на потенциометрические характеристики мембранных ионоселективных электродов (ИСЭ).

Для выявления общих количественных тенденций влияния pH на потенциометрические характеристики ИСЭ на основе ионных ассоциатов с азотсодержащими органическими соединениями, были рассмотрены в отдельности несколько частных случаев, когда ионообменник образован различными по природе органическими катионами. Количественная интерпретация влияния pH на электродную функцию ИСЭ базируется на связи между гидрофобностью потенциалопределяющего иона и pH раствора. Было установлено, что вследствие экстракции (на которую непосредственное влияние оказывает изменение pH раствора) в мембране возрастает концентрация подвижных анионов, что приводит к искажению катионной функции электрода.

Количественно показано, что продлению электродной функции ИСЭ в область более высоких концентраций способствует уменьшение константы экстракции и константы ассоциации ионообменника с одной стороны и увеличение концентрации ионообменника в мембране с другой.

Причиной отклонения электродной функции ИСЭ, обратимых к гидрофобным солям первичных - третичных аминов, при увеличении pH, является образование депротонированной формы амина, которая, в большинстве случаев, выделяется в виде осадка. В результате протекания такой реакции концентрация потенциалопределяющего иона уменьшается, что приводит к изменению (как правило снижению) потенциала электрода. Количественно описано изменение потенциала ИСЭ до и после прибавления раствора, изменяющего pH в сторону его увеличения.

Методами люминесцентной микроскопии и электрохимического импеданса исследованы процессы релиза электродноактивного соединения из мембраны и необменная сорбция электролита.

Полученные в работе уравнения, описывающие влияние pH на электроаналитические характеристики ИСЭ, проверены для более чем 20 азотсодержащих органических соединений, имеющих в своем составе различные по природе функциональные ионогенные группы.

14C16

ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДИЯ(III) И ТАЛЛИЯ(III) В ФОРМЕ КОМПЛЕКСОНАТОВ

С.В. Харитонов, В.А. Демин, В.И. Заремба

Санкт-Петербургский государственный технологический институт 190013, Санкт-Петербург, Московский просп., 26, : Sidney@bk.ru

Описаны ПВХ-мембранные ионоселективные электроды (ИСЭ), чувствительные к комплексным соединениям индия (III) и таллия (III) с N,N′-диоктилэтилендиамин-N,N′-диянтарной кислотой (ДОЭДДЯК). ДОЭДДЯК синтезировали в несколько стадий из L-аспарагиновой кислоты, *н*-октилбромида и 1,2-дибромэтана в спиртовом растворе щелочи. В качестве активной группы ионообменников испытаны катионы высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС): тетрадециламмония (ТДА), тридецилметиламмония (ТДМА) и тридодецилметиламмония (ТДОМА).

Изучены основные потенциометрические характеристики полученных ИСЭ. Установлено, что наилучшими электроаналитическими характеристиками обладают электроды на основе ассоциатов $[In(ДОЭДДЯК)]^-$ и $[Tl(ДОЭДДЯК)]^-$ с катионом ТДОМА. ИСЭ функционируют в широком концентрационном интервале (1.0×10^{-1} - 4.7×10^{-6} для In-ИСЭ и 1.0×10^{-1} - 5.3×10^{-7} для Tl-ИСЭ), обладают диапазоном pH работоспособности от 4 до 9 и достаточно высокой селективностью к большинству неорганических анионов и анионов комплексонатов. Время функционирования ИСЭ составляет не менее 2 мес.

По данным потенциометрических, кондуктометрических и сорбционных исследований установлено, что специфичность связывания анионов $[In(ДОЭДДЯК)]^-$ и $[Tl(ДОЭДДЯК)]^-$ катионами ЧАС зависит от симметрии последних и оптимальна для ЧАС, содержащих наряду с несколькими длинноцепочечными углеводородными радикалами один–два короткоцепочечных.

Анализ кинетических кривых ионообменной сорбции неорганических и органических анионов селективными мембранами показал, что лимитирующей стадией процесса является диффузия через водный пограничный слой, формирующийся на поверхности мембран при их контакте с раствором, а сами зависимости могут быть описаны на основании ранее предложенной модели для катионообменников [1].

На основании проведенных исследований оптимизирован состав мембран ИСЭ и предложены методики количественного определения In и Tl в многокомпонентных сплавах и композитах.

1. Харитонов С.В. // Коллоидн. журн. 2003. Т. 65. № 5. С. 672.

14C17

ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ С ТРАНСДЮСЕРАМИ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

И.П. Горелов, С.С. Рясенский, Н.М. Холошенко, О.А. Конева

Тверской гос. университет, ул. Желябова, 33, Тверь 170000, p000105@tversu.ru

Существенным недостатком мембранных ИСЭ является необходимость использования внутреннего электрода сравнения (обычно хлорсеребряного), который осуществляет переход от ионной проводимости исследуемых растворов к электронной проводимости металлических проводников. Применение внутренних электродов сравнения создает ряд неудобств и ухудшает эксплуатационные характеристики ИСЭ (увеличиваются габариты ИСЭ и время отклика, сокращается срок службы и т.д.). Особо следует отметить нестабильность потенциала обычных мембранных ИСЭ во времени, вследствие чего затруднено их применение для непрерывного контроля производственных процессов. В связи с этим в последнее время большое внимание уделяется созданию твердотельных ИСЭ, не содержащих внутреннего электрода сравнения, но имеющих переходное устройство (трансдюсер) для сопряжения двух указанных типов проводимости .Данная работа посвящена разработке ИСЭ с трансдюсерами на основе электропроводных полимеров (ЭПП) поли(α-нафтиламина) (ПНА) и др. для определения некоторых лекарственных веществ.

Основой твердотельного ИСЭ была Pt проволока d = 0,1 мм, l = 2 мм, на которую методом циклической вольтамперометрии наносили слой ЭПП толщиной 2-10 мк, который и служил трансдюсером. Диапазон циклирования потенциала – от -0,2 до +0,7 В., скорость циклирования – 20 … 50 мВ/с, количество циклов – от 10 до 50. Состав раствора, в котором осуществлялось нанесение слоя ЭПП, - 0,02 М мономера (α-нафтиламина или *о*-аминофенола) + 0,1 М H_2SO_4.

После нанесения слоя трансдюсера на него наносили слой мембраны, имеющей обычный состав. В качестве ЭАВ были использованы ионные ассоциаты пропранолола с кремнемолибденовой кислотой. Линейность градуировочной кривой изготовленного микроИСЭ (l = 1-2 мм; d = 0,2 мм) – 10^{-2} – $5\cdot10^{-7}$ моль/л, время отклика – менее 10 сек, срок службы – более полугода.

Испытания, проведенные методом хронопотенциометрии с изменением направления тока, показали существенные преимущества ИСЭ с трансдюсерами на основе ЭПП по сравнению с классическими ИСЭ, так как имели значительно более высокую стабильности потенциала в течение длительных промежутков времени (часы и десятки часов).

14C18

ЖИДКОСТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ, СЕЛЕКТИВНЫЕ К НЕИОННЫМ И АНИОННЫМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМ ВЕЩЕСТВАМ

А.О. Орлова, Г.М. Лизунова, А.Д. Зорин

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический факультет, alla-orlova@yandex.ru

Показана возможность применения жидкостных ионселективных электродов для потенциометрического определения поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы. Исследовано влияние природы органи-

ческого растворителя электродно-активного вещества, его концентрации и концентрации внутреннего водного раствора сравнения.

Исследованы основные характеристики, в том числе стабильность электродов. Показана возможность применения жидкостных электродов, селективных к анионным и неионным ПАВ в различных вариантах потенциометрии: как прямой (метод градуировочного графика, метод добавок), так и косвенной (потенциометрическое титрование). В качестве титранта при определении анионных ПАВ предлагаются водные растворы хлорида цетилпиридиния, а неионных – тетрафенилбората натрия.

Показана возможность снижения минимально определяемой концентрации при титровании в присутствии органических, несмешивающихся с водой растворителей (экстракционное или двухфазное титрование).

Достигнуты следующие метрологические характеристики: для анионных ПАВ $c_{пр}=1\cdot10^{-6}$ моль/л, линейный диапазон электродной функции от 10^{-2} до $7\cdot10^{-6}$ моль/л, крутизна электродной функции $S=58\pm2$ мВ/рc, $s_r=0.03$ для $cАПАВ$=0,01 моль/л; для неионных ПАВ $c_{пр}=3\cdot10^{-6}$ моль/л, линейный диапазон электродной функции от 10^{-2} до 10^{-5} моль/л, крутизна электродной функции $S=29\pm5$ мВ/рc, $s_r=0.07$ для $c_{НПАВ}$=0,001 моль/л.

Предлагаемая методика апробирована на реальных объектах, содержащих анионные и неионные ПАВ (стиральных порошках, шампунях и т.д.). Предложено использование одного электрода (с мембраной на основе соединения лаурилсульфат-цетилпиридиний) для опредения анионных и неионных ПАВ при одновременном присутствии. При этом получены вполне удовлетворительные результаты как по чувствительности, так и по воспроизводимости. Ошибка при этом не превышает 5%.

14С19

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ СЕРИЙНЫХ ПРЕЦИЗИОННЫХ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИХ УСТАНОВОК ПКУ– 03.

А.Н. Могилевский*, Ю.И. Фабелинский*, Т.М. Чубукова*, И.В. Маркова*, И.К. Фадеева**, В.Н. Гусев**, Е.Ю. Репина***

Институт геохимии и аналитической химии им.В. И.Вернадского РАН, 119991, Москва, ул.Косыгина,19. mogilevs@geokhi.ru

*** Северо-Западная государственная инспекция пробирного надзора, 197198,Санкт-Петербург, ул.Яблочкова,7. probir@peterlink.ru*

**** ФГУП "Производственное объединение "Маяк", СКБ АП, 456780, г..Озерск, Челябинск. обл., ул.Ленина,31. gusev@ozr.ru*

Прецизионная кулонометрическая установка с контролируемым потенциалом ПКУ – 03 (заводское наименование ПИК-200) разработана в ГЕОХИ РАН совместно с СКБ АП ПО «Маяк». Она предназначена для селективного определения основных компонентов вещества, а также для контроля стандартных образцов основного вещества. В состав установки входят приборный блок (задатчик потенциалов, потенциостат, цифровой интегратор тока, контроллер, система электрической градуировки), трехэлектродная ячейка, компьютер и специализированное программное обеспечение.

В сообщении приводятся результаты аналитических испытаний установок ПКУ-03, проведенных в лабораториях ГЕОХИ РАН, СЗГИПН и ЦЗЛ ПО «Маяк». В качестве определяемых объектов использовались образцы с известным содержанием железа , меди, золота и его сплавов, смесь с диоксидом плутония.

Объект	Эл.	Ном. сод.,%	Вид пробо-отбора	Найдено,% (P=0,95)	S_r
Железо чистое	Fe	99,86	аликво-та	99,83±0,06	0,0013
Медь электрод.	Cu	99,99	аликво-та	99,97±0,06	0,0013
Зл999	Au	99,9	аликво-та	100,00±0,02	0.0007
Зл999	Au	99,9	пробы 3..10 мг	99,99±0,22	0,008
Станд. р-р №1	Au	98,0	аликво-та	97,97±0,05	0.0011
Сплав ЗлСрМ583	Au	58,3	пробы 4..7 мг	58,36±0,21	0,011
Аттест. смесь	Pu	1,407	пробы 8..15 мг	1.409±0,003	0,0032

14С20

ПОЛИАНИЛИН КАК АКТИВАТОР ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

П.Е. Пчелкин, Н.Е. Князева, И.П. Горелов

Тверской гос. университет, ул. Желябова, 33, Тверь 170000, : p000105@tversu.ru

Попытки проведения электрохимического синтеза многих электропроводных полимеров (ЭПП) часто заканчиваются неудачей: при ожидаемых потенциалах осаждение ЭПП не происходит, а при повышении потенциала анода протекают различные побочные процессы. Это явление отмечено довольно давно, предложены некоторые способы активации поверхности анода, которые позволяют провести синтез ЭПП. Чаще всего эти способы сводятся к обработке анода растворами окислителей, например, $KMnO_4$ или их введением в рабочие растворы при проведении электрополимеризации. Этот метод является, как правило, достаточно эффективным, однако полученный ЭПП может быть загрязнен использованным активатором.

Электрохимический синтез полианилина является автокаталитическим процессом, на первой стадии которого на поверхности анода образуется пернигранилин, который затем играет роль активатора последующих процессов электрополимеризации. В связи с этим возникает вопрос: может ли пернигранилин являться активатором синтеза не только полианилина, но и других ЭПП ? В пользу положительного ответа на этот вопрос говорит то, что введение в реакционный раствор при электросинтезе некоторых ЭПП небольших количеств анилина значительно интенсифицирует этот процесс, хотя опять-таки загрязняет получаемый ЭПП.

Изучена роль тонкого подслоя пернигранилина на поверхности металлического анода при проведении электросинтеза полимеров, близких по структуре к полианилину – поли(α-нафтиламина) и поли(*о*-фенилендиамина). Обычный электросинтез этих полимеров в режиме ЦВА либо протекает с различными осложнениями, либо вообще оказывается невозможным. Активацию поверхности электрода проводили нанесением тонкой пленки полианилина путем однократного циклирования потенциала в интервале от -0,2 до 0,8 В растворе, содержащем 0,2 М анилина и 1 М H_2SO_4. На ЦВА полученной пленки видны два пика, характерных для полианилина и не изменяющихся от цикла к циклу. После введения в раствор α-нафтиламина или *о*-фенилендиамина характер ЦВА изменяется: на них появляются катодные и анодные пики, говорящие о начале электрополимеризации.

14С21

ИНТЕГРАЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПАРАМЕТРОВ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ НА СЛОЖНОРЕЛЬЕФНЫХ ОБРАЗЦАХ

В.В. Тарасов, А.В. Трубачев, И.С. Черепанов, А.В. Чуркин

Институт прикладной механики Уральского Отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34.
elle@udman.ru

В последние годы получили развитие методы электрохимического анализа металлических покрытий, основанные на электрохимическом растворении микроучастка поверхности образца с помощью прижимных ячеек. Эти методы контроля характеризуются значительным пространственным разрешением, но не позволяют с высокой точностью проводить анализ покрытий на сложнорельефных деталях.

Предложен новый метод интегрального электрохимического контроля (ИЭК) толщины и состава металлических покрытий, основанный на последовательном растворении микроучастков поверхности образца с последующим расчетом целевых параметров. Измерение проводится в капле рабочего раствора электролита, благодаря чему достигается возможность проводить анализ в тех случаях, когда нельзя осуществить непосредственный контакт зонда с поверхностью анализируемого материала. Рецептурный состав электролита дополняется поверхностно-активным веществом класса неионогенных ПАВ. Введение последних улучшает смачиваемость поверхности металла и в случае, если анализируемый участок находится в углублении, растворению подвергается весь профиль поверхности покрытия. Контроль осуществляется при помощи системы автоматизированного управления, которая обеспечивает движение электрохимической ячейки - зонда по любой пространственной тра-

ектории в продольном и поперечном направлении над исследуемой поверхностью и ее опускание в заданных точках для контроля толщины и состава покрытий. Использование такой системы существенно повышает производительность анализа и при значительной простоте конструкции позволяет получать надежные результаты.

Разработаны оригинальные конструкции электрохимических прижимных ячеек для осуществления интегрального контроля, элементы которых позволяют отбирать точный объем рабочего раствора, перемешивать электролит и производить расстыковку зонда с поверхностью образца.

14C22

ИОНОМЕТРИЯ ГИДРОФИЛЬНЫХ АНИОНОВ. ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ ПЕРЕНОСЧИКОВ

Н.В. Колычева*, В.М. Шкинев**, Д.В. Красный*

**НПП "ЭКОНИКС", 11907, Москва, Ленинский пр-т, 31, стр.5 ИЭЛРАН, "ЭКОНИКС", econix@econix.com; econix@com2com.ru*

***ГЕОХИ РАН, ** ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН, 117071, Москва, ул. Косыгина, 19. : vshkinev@mail.ru*

В последние годы появилось большое число публикаций, посвященных электрохимии соединений анионов типа «гость-хозяин». К одной из причин возросшего интереса к этой тематике относится использование нейтральных переносчиков (НП) в мембранах анион селективных потенциометрических сенсоров (АСПС). Для сенсоров на основе нейтральных переносчиков характерна повышенная селективность к определенным ионам, резко отличающаяся от ряда лиотропной анионной селективности Гофмейстера:

ClO_4^- >SCN^-> I^-> NO_3^- > Br^- > NO_2^- > Cl^- >HCO_3^-≈ OAc^-≈ SO_4^{2-} ≈ HPO_4^{2-} >F^-

Этот ряд отражает селективность анионообменников, которые широко использовали для создания АСПС, в частности, очень известного нитрат селективного электрода.

В настоящее время появились нейтральные переносчики, селективные даже к таким высоко гидрофильным анионам, как SO_4^{2-}, F^-, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$, $HAsO_3^-$ и Ac^-. Энергия переноса этих ионов из водной фазы в фазу анион селективной мембраны улучшается по сравнению с ионообменником благодаря образованию липофильных комплексов с нейтральным переносчиком. В мембранах фосфат селективных электродов, например, наиболее часто используют олово-органические соединения (ООС). Первые работы в этом направлении были выполнены еще в 70-х годах прошлого столетия Шкиневым В.М. На основе диалкилпроизводного ООС нами разработан новый, полностью твердотельный фосфат селективный электрод, имеющий следующие характеристики: диапазон определения ($pHPO_4$) - 6,5-1, угловой коэффициент - 28±3 мВ/$pHPO_4$, предел обнаружения фосфора–0,064 мг/ $дм^3$, срок службы - 1,5 года. Время отклика ≤ 1 минуты.

14C23

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ ИОНОВ С ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫМИ МЕМБРАНАМИ

Н.В. Колычева*, О.Н. Ефимов**, Г.В. Николаева**, Д.В. Красный*

** НПП "ЭКОНИКС", 11907, Москва, Ленинский пр-т, 31, стр.5 ИЭЛРАН, "ЭКОНИКС", econix@econix.com;* econix@com2com.ru

*** ИПХФ РАН, г.Черноголовка Московской обл., efimov@icp.ac.ru*

Метод получения ион селективных электродов (ИСЭ) с твердым контактом, в которых перенос заряда между пластифицированной (пленочной) ион селективной мембраной (ИСМб) и электронным проводником (подложкой) осуществляется окислительно-восстановительными системами и электроно-ионообменниками, достаточно хорошо разработан и активно используется отечественными производителями для изготовления коммерческих ИСЭ. Однако в последние годы появились единичные работы (в основном за рубежом), в которых в качестве такого твердого контакта в электрохимических сенсорах используют электропроводящие полимеры (ЭП), которые наносили на твердую основу микроэлектродов (стеклоуглерод, золото или платина), используя способ электрохимической полимеризации. Такой способ получения ЭП покрытия требует специального оборудования и квалификации исполнителя и его довольно сложно использо-

вать для изготовления серийных ион селективных электродов (ИСЭ). В настоящей работе описывается быстрый, простой и дешевый метод получения полностью твердотельных ИСЭ, в том числе и микроэлектродов, селективных к ионам K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Na^+, NO_3^- Cl^- и HPO_4^{2-}. Эти ИСЭ отличаются хорошими электродными характеристиками, особенно быстрым и воспроизводимым откликом, стабильным в течении нескольких месяцев даже при постоянном нахождении ИСЭ в соответствующем электролите, а также длительным срок службы (2 года). Композицию, включающую химически модифицированный ЭП, и обычный раствор ИСМб с ПВХ наносили поочередно на подложку ИСЭ обычным методом отлива. Изучены ИСЭ с подложками из стеклоуглерода (СУ) и графита, а также микросенсоры с СУ и типа «покрытой проволоки» (серебро, медь). Графит и СУ наиболее подходят для изготовления коммерческих ИСЭ.

14C24

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЙ АППРАТУРЫ

Д.И. Давлетчин, Е.А. Кадыкова, И.В. Семенова

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет). 117454 Москва, пр.Вернадского, 78.
damir2000@mail.ru

Аналитические параметры различных методов измерения определяются в большей мере тем, насколько аппаратуре удается реализовать потенциальные возможности метода, заложенные в теоретических основах направления. Так, вольтамперометрия – это метод, применяемый для исследования и контроля электроактивных компонентов, а также, веществ, способных при некоторых условиях адсорбироваться на поверхности индикаторных электродов. Перечень компонентов, которые могут определяться методом вольтамперометрии велик. Однако в современных условиях от применяемого метода требуется обеспечение необходимой чувствительности, селективности, точности определения и производительности при проведении анализа. В большей мере это зависит, конечно, от принципиальных возможностей каждого направления. Но вместе с тем это зависит от того, насколько аппартура применяется в методе, способна эти возможности реализовывать. Современные достижения в области электроники. Радиотехники и компьютерных средств создают большие возможности для борьбы с внешними и внутренними помехами, которые сужали области примения методов, в том числе и вольтамперометрии. Они позволили снять многие ограничения, которые ставили запреты в использовании определенных режимов и технических средств анализа. Так, например, долгое время считалось, что в вольтамепрометрии переменного тока для обеспечения высокой чувствительности можно использовать только фоновые растворы с хорошей электропроводностью, а также метод обладает малой чувствительностью по отношению к реакциям, проходящим необратимо. Применение новых схемных решений позволило снять эти ограничения. Большие возможности открывает и создание новых типов индикаторных электродов, позволяющих, как поднять чувствительность определения отдельных компонентов, так и обеспечить селективность их определения. Большие возможности метод приобрел с компьютеризацией полярографов, что позволило намного поднять производительность исследовательских работ и рутинного анализа, а также способствовало борьбе с внутренними и внешними помехами, что в конечном счете повышает чувствительность определения полярографа.

14C25

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА(IV) С ПРИМЕНЕНИЕМ РТУТНО-ПЛЕНОЧНОГО ЭЛЕКТРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕДЬЮ

Н.К. Зайцев*, Е.А. Осипова**, Д.М. Федулов*, Е.А. Еременко**, А.Г. Дедов*

** РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 119991, ГСП -1, Москва, Ленинский пр-т., 65; com@gubkin.ru*
*** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119992, , ГСП –2, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3*

Один из вариантов инверсионного вольтамперометрического определения селена основан на электрохимическом концентрировании его соединений с медью, свинцом, кадмием, ртутью,

висмутом, индием, серебром или палладием. Для определения селена в природных объектах целесообразно использовать элементы, которые могут встречаться в пробах, например, медь. Электродный процесс включает электрохимические реакции восстановления меди(II) и селена(IV) с последующей химической реакцией образования на поверхности электрода малорастворимого соединения. При катодной развертке потенциала регистрируется пик (с потенциалом максимума около –700 мВ отн. х.с. э.), соответствующий восстановлению электроконцентрата. На ртутно-пленочном электроде сигнал плохо воспроизводится, что, как показали наши исследования, связано с переменным содержанием меди в ртутной пленке.

Применение вольтамперометрической автоматической системы с заменой раствора без размыкания цепи «Экспертиза-ВА-2D» позволило последовательно, из разных растворов осуществлять предварительное формирование ртутной пленки, модифицирование ее медью и последующее электроконцентрирование селена. В этом случае величина тока пика стабилизируется и заметно возрастает. Изучено влияние на величину аналитического сигнала селена химических и электрохимических параметров на каждой из перечисленных выше стадий.

На основании проведенных исследований оптимизированы химические и электрохимические параметры инверсионного вольтамперометрического определения селена(IV) на ртутно-пленочном электроде, предварительно модифицированном медью. Разработанная методика апробирована на образцах морской воды.

14C26

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ МЕМБРАНАМИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Н.К. Зайцев, С.В. Шорин

РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский пр-т., 65. com@gubkin.ru

Разработка новых чувствительных и селективных электрохимических сенсоров относится к ряду наиболее актуальных задач современной аналитической химии. Разработанные нами амперометрические ионоселективные электроды (АИСЭ) удовлетворяют перечисленным выше требованиям. Их работа основана на переносе ионов через поляризуемую границу раздела двух жидких фаз – водной и органической, причем органическая фаза представляет собой мембрану, иммобилизованную на торце АИСЭ. Вольтамперные измерения позволяют наблюдать межфазный переход ионов за счет появления пиков на вольтамперограмме. Однако следует подчеркнуть, что в процессе межфазного перехода ионы не претерпевают окислительно-восстановительных превращений, поэтому становится возможным определение ионов, для которых трудно подобрать редокс-реакцию. Кроме этого, измерения в инверсионном режиме позволяют значительно повысить чувствительность. Для проведения измерений применялся четырехэлектродный вольтамперометрический анализатор «Экотест-ВА4» производства ООО «Эконикс-Эксперт» (Россия), специально разработанный для работы с АИСЭ.

С целью повышения селективности в мембраны АИСЭ вводились различные лиганды. Такой прием позволил разработать Na^+-селективный амперометрический электрод с мембраной, содержащей тетраэтиловый эфира *n*-третбутилкаликс[4]арен тетраацетат 1,5 % (мас.). Определению натрия не мешают катионы щелочных и щелочноземельных металлов, а коэффициент селективности для ближайшего конкурента – иона калия – составил 10^{-3}. Также разработан АИСЭ, позволяющий определять стронций в присутствии избытка кальция. Подобные АИСЭ с модифицированными мембранами могут найти применение в тех случаях, когда потенциометрическим ионоселективным электродам не хватает чувствительности и селективности.

14C27

ЭКСПРЕСС-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

К.А. Ковальский

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119992 Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3, device@analyt.chem.msu.ru

При определении содержания ионов тяжелых металлов в водах для целей экологиче-

ского контроля часто возникает необходимость проведения массовых измерений в сжатые сроки. В этом случае основной задачей, как правило, является проверка соответствия содержания определяемых компонентов действующим нормам, и высокая точность результатов имеет значение лишь для узкого диапазона концентраций на уровне, определенном действующим нормативным регламентом в качестве предельно допустимого.

В работе предложен методологический подход для проведения массового экспресс-определения ионов Mn(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II) в водных объектах методом инверсионной вольтамперометрии. После регистрации вольт-амперной кривой при малых временах электролиза (~10 с) измеряют параметры аналитических сигналов. По ним далее оценивают содержание элемента в растворе с помощью предварительно сформированной «базовой матрицы» – многомерного массива данных, включающего параметры аналитических сигналов (высот и площадей пиков) определяемых компонентов, соответствующих их концентрациям в диапазоне от 0.001 до 0.2 мг/л при различном содержании примесей. Указанная операция выполняется в автоматизированном режиме, что существенно сокращает время определения. Используемые в работе «базовые матрицы» содержат свыше двух тысяч значений для каждого из элементов и применяются для работы с вольтамперометрическими анализаторами ЭКОТЕСТ-ВА («Эконикс-Эксперт», г.Москва) и ХАН-2 («Алтей-Аналит», г.Санкт-Петербург). Рассматриваемый подход позволяет определять ионы Mn(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II) в водных объектах без предварительной пробоподготовки с производительностью 20-25 образцов/час. В диапазоне концентраций от 0.001 до 0.2 мг/л погрешность определения не превышает 30%.

Полученные результаты могут быть использованы для создания нового поколения измерительных приборов – миниатюрных вольтамперометрических «тестеров» на базе современных микрочиповых технологий, а также для формирования баз данных.

14C28

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОДИД-ИОНОВ ПО РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ДИЙОДФЛУОРЕСЦЕИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ НА ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

А.В. Дрозд, В.М. Белик

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, 61077, Украина, г. Харьков, пл. Свободы, 4,
drozd@univer.kharkov.ua

Задача экспрессного, селективного и высокочувствительного определения йодид-ионов в объектах окружающей среды актуальна при мониторинге йода и его соединений.

При электрохимическом окислении иодид-ионов до йода в растворе отсутствует избыток окислителя. Это позволяет использовать красители с высокими молярными коэффициентами поглощения и менее устойчивые к действию окислителей в качестве галогенируемых реагентов.

При взаимодействии йода как продукта окисления иодид-ионов с флуоресцеином реакция образования дийодфлуоресцеина (дийодФл) проходит за несколько минут, а дальнейшее галогенирование резко замедляется. Проведение реакции йодирования флуоресцеина в среде CCl_4-C_2H_5OH уступает по скорости аналогичной реакции в водной уксусно-ацетатной среде. Показано, что при одновременном флуориметрическом определении дийодФл в присутствии флуоресцеина изменить соотношение их интенсивностей флуоресценции регулированием pH невозможно вследствие близости констант ионизации форм. Такая процедура возможна только для тетрайодфлуоресцеина и флуоресцеина (или дийодФл).

В области 10^{-5} – 10^{-6} моль/л йодид-ионов выход аналитической формы дийодФл не зависит линейно от концентрации аналита вследствие значимой адсорбции йода на поверхности Pt-электрода. Обсуждены варианты и приведен пример использования более глубокого окисления йодид-ионов с последующим введением избытка йодида калия и получения стехиометрического количества дийодФл.

Поверхность Pt-электрода готовили к электрохимическому окислению путем химической и электрохимической очистки.

Секция 15.
Рентгеновские методы анализа

Устные доклады

15У1

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ПО ОТНОСИТЕЛЬНЫМ ИНТЕНСИВНОСТЯМ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ КОМПОНЕНТОВ

Н.П. Ильин

Научно-производственное предприятие «Квант», 129626, Москва, 3 Мытищинская, 16, : kvanteko@mail. cnt.ru

Использование в качестве аналитического сигнала при рентгенофлуоресцентном микроанализе относительных интенсивностей спектральных линий компонентов было предложено автором в 1974 г. В таком варианте преодолеваются основные трудности и ограничения рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), связанные с жесткими требованиями к стандартизации пробоподготовки исследуемых объектов и образцов сравнения, их идентичности по размерам, форме, плотности, а также влиянием аппаратурных факторов и необходимостью использования нескольких образцов сравнения,

Обобщение работ по рентгенофлуоресцентному микроанализу, анализу стандартных образцов сталей и сплавов цветных металлов, производственных материалов и деталей позволило разработать методики РФА, базирующиеся на относительных измерениях интенсивностей линий пар компонентов.

По измерениям на стандартных образцах (СОС) установлена линейная зависимость относительных интенсивностей от отношения концентраций компонентов, меняющая подход к количественному РФА.

Предложена методика экспресс-диагностики сталей и сплавов цветных металлов по относительным интенсивностей линий одной–двух пар компонентов, что существенно уменьшает длительность и себестоимость анализа материалов.

Относительные измерения интенсивностей снимают основное ограничение РФА — требование к стандартизации проб по размерам, форме, качеству поверхности. На примерах анализов шлифов, рифлёных пластинок, стружки, опилок, сеток, проволок различных диаметров, порошков показана независимость относительных интенсивностей от размеров и структурных характеристик образцов.

Разработанная методика пробоподготовки на шлифовальной бумаге снимает ограничения на размеры и форму образцов, унифицирует и ускоряет её до минуты, минимизирует взаимные влияния компонентов. Получена формула для учёта фона подложки. Приводятся примеры анализов сталей и сплавов, деталей и готовых изделий.

При анализе 3-4 тонких слоёв определяются относительные интенсивности в слое «нулевой» толщины, в котором матричные эффекты отсутствуют, и по выведенной формуле рассчитываются содержания элементов без использования эталонов.

РФА становится более универсальным, экспрессным, дешевым и доступным методом анализа.

15У2

ПРОБЛЕМЫ РЕАЛИЗАЦИИ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОДХОДА ПРИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭЛЕМЕНТОВ С МАЛЫМИ АТОМНЫМИ НОМЕРАМИ

Г.В. Павлинский, А.Ю. Духанин, А.Ю. Портной, Е.О. Баранов

Иркутский государственный университет, 664003, Иркутск, бульвар Гагарина, 20, Pavlinsky@chem.isu.ru

Современные способы рентгенофлуоресцентного анализа (способы фундаментальных параметров, фундаментальных коэффициентов, альфа - коррекций, теоретических поправок и др.) используют расчетные величины интенсивности аналитических сигналов определяемых элементов. Такой подход дает отличные результаты при анализе однородных материалов (легированные стали, гомогенизированные горные породы и др.). Однако, перечисленные способы оказываются непригодными, если среди определяемых оказываются элементы с малыми атомными номерами (B, C, N, O, F), хотя рентгеновские спектрометры позволяют регистрировать их длинноволновое излучение. Причина в том, что используемая при расчетах теория учитывает только фотоэлектрическую ионизацию атомов вещества. Для элементов с малым Z этот процесс оказывается не единственным. Действительно, длинноволновое первичное рентгеновское излучение, эффек-

тивно возбуждающее атомы таких элементов, полностью поглощается окном рентгеновской трубки, и значимыми в возбуждении атомов оказываются процессы, которые пренебрежимо малы в других ситуациях. В частности, существенной оказывается ионизация их атомов фото- и Оже-электронами, возникающими в анализируемом материале.

Полученные нами теоретические выражения позволили выполнить расчеты, согласно которым фото- и Оже-электроны вносят в отдельных случаях 90%-ный вклад в возбуждение интенсивности аналитического сигнала. Рассмотрена зависимость вклада этих электронов от атомного номера анода и напряжения на рентгеновской трубке, а также от состава анализируемого материала. Оказалось, что оптимальные условия возбуждения аналитического сигнала совершенно не похожи на подобные условия, прогнозируемые в случае фотоэлектрической ионизации. Уменьшение толщины окна рентгеновской трубки до 50 мкм заметно не снижают роль фото- и Оже электронов. Результаты расчетов интенсивности флуоресценции элементов с малым атомным номером хорошо согласуются с интенсивностями, измеренными на спектрометре ARL-9800.

15У3

ИНТЕЛЛЕКТУАЛИЗАЦИЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ МОДЕЛИ В ЗАДАЧАХ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Е.А. Черкашин*, С.В. Кузьменко*,
Е.В. Худоногова**, Т.Ю. Черкашина**,
А.Г. Ревенко*

** Институт динамики систем и теории управления СО РАН, 6640033, г.Иркутск, ул.Лермонтова, д. 134; eugeneai@icc.ru*
*** Институт земной коры СО РАН, 664033, г.Иркутск, ул.Лермонтова, д.128; xray@crust.irk.ru*

В феноменологическом подходе к решению задачи определения химического состава вещества методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) разрабатывается интеллектное программное обеспечение, автоматизирующее идентификацию одного класса моделей зависимости содержания элемента от параметров характеристического излучения (уравнения зависимости). Модель выбирается экспертно, исходя из априорных данных о вещественном составе пробы, характере исследований, требуемой точности эксперимента, способе измерения интенсивностей аналитических линий, а также на основе анализа наложений линий элементов, входящих в состав пробы. На этой стадии осуществляется выбор аналитических линий и их комбинаций, учитываемых в модели. Основная задача, выполняемая подпрограммой идентификации автоматически – это распознавание наложений «близко расположенных аналитических» линий по наличию влияющих элементов, оценённым концентрациям этих элементов, с целью корректировки формального представления уравнения связи. Распознавание наложений основывается на данных о расположении линий в спектре излучения исследуемого образца и данных о физических характеристиках аналитического прибора, представленных в базе данных программы. Используемый подход к автоматизации идентификации модели базируется на методах и системах искусственного интеллекта: автоматическом доказательстве теорем и экспертной системе.

В докладе представлены концептуальные основы интеллектного программного обеспечения РФА, обсуждены особенности и возможности существующих приёмов и способов РФА. Рассмотрен состав базы данных известных стандартных образцов химического состава горных пород. Предлагаемые в работе решения опробованы на примере выполнения РФА образцов почв и отложений.

Исследование преследует целью автомативацию части творческой деятельности аналитика и проводится молодёжным коллективом в рамках междисциплинарных интеграционных проектов РФФИ 04-07-90227-в «Интеллектное программное обеспечение автомативации проведения аналитических исследований» и проекта № 104 СО РАН.

15У4

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПОСОБА СТАНДАРТА-ФОНА

В.А. Зайцев*, Т.А. Макарова*,
А.В. Бахтиаров**

** Контрольно–аналитическое управление Заполярного Филиала ОАО "ГМК "НН"")*,
*** СПбГУ*

Разработан и апробирован на объектах "ГМК "Норильский никель" новый способ стандарта-фона для РСФА без использования адек-

ватных стандартных образцов, позволяющий осуществлять оперативный аналитический контроль твёрдофазных образцов независимо от типа матрицы.

При аналитическом контроле технологических процессов, связанных с переработкой минерального сырья и производства концентратов целевых компонентов, свыше 70% всех аналитических работ выполняются методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА). Сложность решаемых при этом аналитических задач, в первую очередь, определяется широким спектром вариаций содержания определяемых и сопутствующих элементов в сочетании с разнообразием технологических продуктов. Для учета и устранения матричных эффектов при традиционных подходах к осуществлению РСФА необходимо большое количество стандартных образцов каждого из анализируемых продуктов для получения индивидуальных уравнений связи. При этом РСФА из-за продолжительных градуировок значительно теряет в экспрессности.

Для осуществления аналитического контроля методом РСФА предлагается новая, патентованная, модификация универсального уравнения способа стандарта-фона, позволяющая независимо от типа матрицы в отсутствие адекватных стандартных образцов оперативно и более достоверно (по сравнению с ранней модификацией уравнения [1]) выполнять рентгеноспектральный анализ проб технологических продуктов. При этом используются единые универсальные уравнения для твердых и жидких фаз, а также пульповых потоков, непрерывно поступающих на автоматические рентгеновские анализаторы. Коэффициенты в модифицированных уравнениях способа стандарта-фона определяют по единому градуировочному массиву реальных проб. В конкретных условиях технологического контроля на “ГМК “Норильский никель” число таких стандартных образцов составляет порядка 30 разнообразных балансовых продуктов. Предложенный алгоритм контроля позволяет использовать *одно* универсальное уравнение для определения содержания соответствующего элемента (например, никеля) во всех геологических объектах, рудах и технологических продуктах. Форма универсальных уравнений и его коэффициенты легко адаптируются под соответствующее программное обеспечение как отечественных, так и зарубежных рентгеновских спектрометров.

Так, на Талнахской обогатительной фабрике Норильского ГМК определяют содержание полезных компонентов в руде и во всех продуктах её обогащения по двум универсальным уравнениям (медь, никель) или четырём (медь, никель, кобальт, железо), т.е. в зависимости от необходимого количества определяемых элементов. Для анализа используются современные рентгеновские спектрометры ARL 9800 (“ThermoARL”, Швейцария) и анализаторы непрерывного контроля пульпы в потоке АР–31 (НПП “Буревестник”, Санкт-Петербург). Точность используемого способа обеспечивает выполнение требований отраслевых стандартов. Внедрение новой модификации способа стандарта-фона в практику аналитического контроля на “ГМК “Норильский никель” позволило существенно сократить время и затраты на калибровку и перекалибровку анализаторов, оперативно вводить их в эксплуатацию для непрерывного автоматического контроля пульповых потоков, стабильно и точно вести технологические процессы обогащения. Эти же универсальные уравнения используются при анализе геологических проб для подсчета запасов.

1. Бахтиаров А.В. и др. «Рентгеноспектральное определение рудных металлов в многоэлементных рудах и продуктах их переработки по универсальному уравнению способа стандарта-фона». ЖАХ, 1990, т. 45, вып. 10, стр. 2005-2014.

Стендовые сообщения

15C5

РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ

Т.А. Куприянова, О.И. Лямина, Л.Я. Медведева, А.А. Муханова, В.М. Островская, М.Н. Филиппов

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, , 119991 Москва, Ленинский просп., 31;kupr@igic.ras.ru

В работе исследована возможность определения химического состояния атомов Cu, Zn, Mo и др. в водных растворах солей $CuCl_2$, $ZnCl_2$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $Cu(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$, и $K_4Mo_{12}SiO_{40}{\cdot}8H_2O$ по эмиссионным рентгеновским спектрам. В ка-

честве аналитического сигнала использовано отношение интегральной интенсивности последней эмиссионной линии (ОИИ ПЭЛ) K - серии характеристического рентгеновского излучения указанных элементов (линия $K\beta_2$, соответствующая переходу $N_{II,III} \rightarrow K$ (4p→1s)) к интегральной интенсивности линии $K\beta_1$-линии, соответствующей переходу $M_{III} \rightarrow K$ (3p→1s) (нормирующая линия). Ранее нами показано, что ОИИ ПЭЛ может быть использована для определения формы нахождения элементов в твердой пробе. Величина ОИИ ПЭЛ практически не зависит от концентрации изучаемого элемента. В водных растворах получены линейные зависимости ОИИ ПЭЛ от концентрации солей при разбавлении исходных растворов водой. При добавлении к растворам $K_4Mo_{12}SiO_{40}\cdot 8H_2O$ (1% и 7%) сильного восстановителя получена сложная нелинейная зависимость. Отмеченные особенности поведения ОИИ ПЭЛ в растворах могут быть связаны с изменением электронного состояния катионов в растворах при изменении концентрации. Это дает возможность непосредственного наблюдения динамики изменения формы существования Cu, Zn, Mo и других элементов в растворах с использованием эмиссионной рентгеновской спектроскопии.

Работа проводилась на стандартном аналитическом оборудовании (рентгенофлуоресцентный спектрометр VRA 33). Были изучены систематические погрешности анализа на стадии получения аналитического сигнала и обработки данных.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ № 04-03-32840 и Гранта Президента РФ НШ № 1763.2003.03, программа ОХНМ РАН «Создание эффективных методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов».

15C6

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ КРОВИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Н.П. Ильин, Т.А. Куприянова, О.И. Лямина, А.А. Муханова, М.Н. Филиппов

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 119991 Москва, Ленинский просп., 31; fil@igic.ras.ru

Постоянно растущая потребность медицины в достоверном определении микро- и макроэлементов в биологических тканях и жидкостях связана с интенсивным изучением их биологической роли в организме человека. В наших предыдущих работах показана возможность определения малых концентраций Fe, K, Ca, Zn, и S в цельной крови и сыворотке методом РФА при максимально упрощенной пробоподготовке: жидкость в количестве 100 мкл наносили на целлюлозный фильтр диаметром 25 мм и высушивали, изготавливали по три параллельных пробы. Погрешность определения в основном связана с неоднородностью полученного излучателя (растекание и впитываемость проб различна) и неровностью его поверхности. Использование аналогично приготовленного образца сравнения из растворов солей дополнительно осложнено недолговечностью целлюлозы при воздействии рентгеновского излучения. В данной работе использован подход, предложенный в серии работ Н.П. Ильина, где в качестве аналитического сигнала используются относительные интенсивности аналитических линий, что исключает такие погрешности. Определяемыми элементами были Fe, K, Ca, Zn , а также S и Cl, на которые стало возможным распространить способ при вакуумировании. Для большинства элементов (за исключением Ca, присутствующего в материале подложки и носителя) получены линейные зависимости интенсивностей аналитических линий от массы одной и той же пробы крови, что дало возможность применять способ во всем диапазоне возможных содержаний. Относительные интенсивности (приведенные к одному из определяемых элементов) остаются неизменными, что дало возможность исключить строгий контроль массы пробы, что еще более упрощает пробоподготовку. В качестве образца сравнения

использовали специально изготовленный твердый излучатель, имеющий неограниченное время работы.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ № 04-03-32840 и Гранта Президента РФ НШ № 1763.2003.03.

15C7

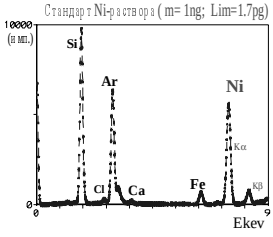
ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ С ПОЛНЫМ ОТРАЖЕНИЕМ

В.В. Иваненко, В.Н. Кустов, А.Ю. Метелев, Н.В. Полякова

Владивосток, Институт химии ДВО РАН, Ivanenko@ich.dvo.ru

Энергодисперсионные методы рентгенофлуоресцентного элементного анализа являются одними из наиболее эффективных инструментов аналитической химии, обеспечивающих высокую оперативность, точность и информативность анализа. (J.Rad.Nucl.Chem. 1991. v.147, 2,321).

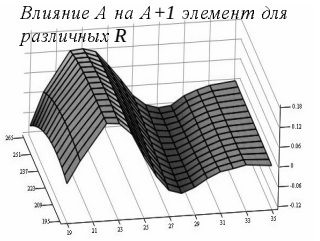
Использование эффекта полного отражения первичного излучения позволило



резко снизить в спектре фон под аналитическими линиями. На анализаторе этого типа (TXRF-8030C) в ИХ ДВО РАН в 2003 г. достигнут минимальный предел обнаружения Ni $\approx 2 \cdot 10^{-12}$ г. (след высохшей капли раствора с объемом 10 мкл и $m_{NI} = 1 \times 10^{-9}$ г).

Достижение пикограммовых пределов обнаружения в минимальном количестве вещества открывает принципиально новые возможности для исследований, требующих определения следовых количеств элементов. Исследования, проведенные на TXRF при разрешении спектрометра R=140эВ, показали, что правильность и предел обнаружения зависят от природы исследуемого объекта, возможности подготовки из него «тонкого образца» и эффектов межэлементного перекрытия аналитических линий.

Определение закономерностей изменения межэлементного перекрытия линий для РФА выполнено с использованием разработанного нами программного ком-



плекса AZR (ЖАХ, 2002, т4, в104, с5; J.Spectr. 2003,v.32,p 56). Применительно к анализатору TXRF-8030C ситуация существенно осложняется из-за расширения диапазона элементов от Mg до U. Решение этой задачи для TXRF позволит на базе «AZR» создать комплекс учета указанных эффектов, отличный от программы из Оксфорда, которой укомплектован серийный TXRF-8030C. Это позволит еще более эффективно использовать аналитический комплекс для определения следовых количеств вещества в объектах экологии, биологии, медицины, геохимии и химии чистых веществ.

Авторы выражают признательность академику Сергиенко В.И. за постоянную поддержку настоящего направления исследовательских работ.

15C8

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Ti, V, Ni, Zn, Rb, Ba, La, Ce, Nd, Pb В РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ ГОРНЫХ ПОРОД

Е.В. Худоногова[*], Т.Ю. Черкашина[*], А.Г. Ревенко[*], Д.А. Будаев[**]

[*] *Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128, xray@crust.irk.ru*

[**] *Центральная аналитическая лаборатория Ботуобинской ГРЭ АК "АЛРОСА", 678170, Мирный, Республика САХА (Якутия), Ленина, 44; miter@mail.ru*

Изложены особенности применения рентгенофлуоресцентного анализа при определении TiO_2, V, Ni, Zn, Rb, Ba, La, Ce, Nd и Pb в различных типах горных пород. Интервалы определяемых содержаний составляют (в %): TiO_2 – 0.0040 - 1.85; V – 0.0006 - 0.032; Ni – 0.0005-0.13, Zn – 0.0024-0.2, Rb – 11-1500, Ba – 0.0040 - 0.225; La – 0.0006 - 0.008; Ce – 0.0006 - 0.015; Nd – 0.0010 - 0.007, Pb – 4 - 230. Для каждого определяемого элемента выбраны оптимальные угловые позиции для измерения интенсивностей аналитических линий и фона. Для учёта взаимных влияний элементов использованы интенсивности аналитических линий породообразующих элементов Ca и Fe или интенсивность фона в случае применения способа стандарта фона. Измерения интенсивностей аналитических линий и фона выполнены на спектрометре S4 EXPLORER фирмы Bruker, укомплектованном ЭВМ Pentium-4. Условия съёмки:

рентгеновская трубка AG22 со сверхтонким (75 мкм) окном, LiF (200), отпаянный пропорциональный счётчик Pro4 Super High Transmission, экспозиция 60 с для V, Ni, Zn, Ba, La, Ce и Nd; 50 с для Pb, 30 с для TiO_2, Rb и 10 с для Ca и Fe. Анализируемый материал прессовался в таблетки (предварительно добавлялось связующее вещество - воск в соотношении 5:1). Для калибровки определяемых элементов использовано ~ 30 СО горных пород. Расчёт калибровочных коэффициентов выполнен с помощью программного обеспечения SPECTRA^{plus}. При определении содержаний V, Ba, La, Ce, Nd и Ni учтено наложение мешающих линий. Для учёта взаимных влияний элементов использованы интенсивности аналитических линий $CaK_{\alpha 1}$ при градуировке TiO_2; $CaK_{\alpha 1}$ и $TiK_{\alpha 1}$ – V; $LaL_{\alpha 1}$, $FeK_{\alpha 1}$ – Ba; $FeK_{\alpha 1}$, $BaL_{\alpha 1}$ – La; $LaL_{\alpha 1}$ – Ce. Произведён расчёт метрологических характеристик разработанных методик. Пределы обнаружения для выбранных условий анализа составили (в ppm): TiO_2 и La 5-6; V, Ni, Zn, Rb 1; Pb 4, Ba 12; Nd и Ce 7-9. Методики внедрены в аналитическую практику ЦАЛ БГРЭ АК «АЛРОСА».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 04-07-90227-в

15C9

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА, АЗОТА И КИСЛОРОДА В ОБРАЗЦАХ РЫБ И РАСТЕНИЙ

П.М. Фарков, А.Л. Финкельштейн

Институт геохимии им.А. П.Виноградова СО РАН, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1а farkov@igc.irk.ru

Для определения углерода, азота и кислорода в органических веществах широко распространен метод, основанный на сжигании пробы, с последующим анализом продуктов пиролиза. Современные рентгеновские спектрометры позволяют измерять интенсивность флуоресценции элементов от углерода (иногда от бора, бериллия). Содержания углерода, азота и кислорода интересны как сами по себе, поскольку являются основой матрицы органического вещества, так и для учета их влияния на РФА других элементов.

Целью настоящей работы являлось оценка возможностей рентгенофлуоресцентного определения углерода, азота и кислорода в растительных материалах и животных тканях. Исследования проводили на примере анализа образцов рыб (цельноизмельченный гольян, мышцы окуня и омуля) и растительных материалов (лист березы (LB-1, трава смесь (Tr-1) и элодея канадская (EK-1)). Перечисленные объекты анализа входят в программу разработки стандартных образцов состава биологических материалов в Институте геохимии СО РАН. Измерение интенсивностей углерода и кислорода проводилось на рентгеновском спектрометре ARL 9800, установленного на ЗАО «Кремний» в г.Шелехов.

Концентрации углерода и азота, определенные с помощью РФА, сравнивали с результатами контрольного метода, основанного на пиролизе пробы в кислороде с последующим газохроматографическим разделением продуктов пиролиза (ГХ) на анализаторе фирмы «Карло Эрба» модель 1108.

Относительное стандартное отклонение определений содержаний элементов в анализируемых образцах составило порядка 1-2 %, при вариации концентраций в диапазоне 10-50 %, а для содержаний азота в растительных образцах 1-2 % составляет 25. Несмотря на несколько худшую точность, по сравнению с методом газовой хроматографии, метод рентгенофлуоресцентного анализа может использоваться для определения углерода, азота и кислорода в образцах растительного и животного происхождения.

15C10

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ В КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

О.И. Лямина*, А.А. Муханова*, М.Н. Филиппов *, Т.А. Куприянова*, И.Ю. Рускол**, Е.И. Алексеева**

** Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, , 119991 Москва, Ленинский просп., 31; kupr@igic.ras.ru*

*** ФГУП ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС»,111123 Москва,ш.Энтузиастов,38*

В качестве катализаторов реакции полиприсоединения при получении кремнийорганических композиционных материалов ускоренной вулканизации используют различные соединения платины. Для получения композиционного материала с оптимальными свойствами необходимо регулировать содержание Pt в строго определенных пределах. Как недостаточное, так и избыточное количе-

ство катализатора приводит к снижению эксплуатационных свойств полимера. Большинство существующих методов определения платины основаны на реакциях в водных растворах, что неприемлемо в случае комплексных соединений платины с винилсодержащими силоксанами. В методах оптической атомной спектроскопии для построения градуировочной характеристики, как правило, требуется отделение органической составляющей. В данной работе для определения содержания платины в кремнийорганической матрице использован метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), проведенный на рентгеновском спектрометре VRA-33 (Германия), Rh-трубка, кристалл-анализатор LiF(200), 30кВ, 30мА, аналитическая линия $PtL\alpha_1$. Градуировочные характеристики, по которым проводили определение Pt, носили линейный характер, но отличались углом наклона для различных органических матриц в диапазоне содержания Pt 5-50 ppm. Различие поглощающей способности образцов (из-за небольших вариаций по массе, толщине, а также элементному составу) и качества поверхности учитывали с помощью излучения от специально подобранной подложки с использованием интенсивности пика некогерентного рассеяния материала анода рентгеновской трубки. Достигнуты ПрО по Pt 4 ppm и концентрационная чувствительность на уровне концентрации 50 ppm ΔC_{Pt}=2ppm в кремнийорганической матрице.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ № 04-03-32840 и Гранта Президента РФ НШ № 1763.2003.03.

15C11

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ КАК МЕТОД АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ В ТЕХНОЛОГИИ СОЛЬВОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Т.А. Куприянова, О.И. Лямина, А.А. Муханова, М.Н. Филиппов, В.А. Кренев, Е. Н. Трифонова

** Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, , 119991 Москва, Ленинский просп., 31; fil@igic.ras.ru*

Сольвометаллургия использует в качестве среды протекания реакций неводные растворители, главным образом органические. Аналитический контроль таких процессов (в отличие от гидрометаллургических) представляет значительные трудности, поскольку большинство существующих методов определения металлов разработаны для водных растворов. Для спектрофотометрических методов проблема состоит в подборе реагента, способного образовывать с определяемым металлом окрашенный комплекс в органической среде. В случае атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного методов основной проблемой является протекание при высоких температурах реакций взаимодействия атомов металла с органическими веществами с образованием трудно диссоциирующих соединений (карбидов и т.п.). Поэтому органическую составляющую стараются удалить до проведения анализа. В отличие от многих методов атомной спектрометрии, в рентгенофлуоресцентном анализе влияние органической матрицы носит неселективный характер и сводится к ослаблению величины аналитического сигнала.

Показана возможность прямого определения металлов непосредственно в органическом растворителе без пробоподготовки. Для коррекции влияния органической матрицы на аналитический сигнал использованы интенсивности когерентного и некогерентного рассеянного излучения рентгеновской трубки. Предложено для построения градуировочных характеристик при определении элементов, которые не имеют легко растворимых соединений (например, Re и W), использовать хорошо растворимые соединения элементов с близкими рентгеноспектральными параметрами, такими как массовые коэффициенты поглощения. В нашем случае моделями растворов хлорсодержащих соединений W и Re в диметилформамиде с некоторым содержанием воды служили растворы хлоридов Cu и Zn в том же растворителе.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ № 04-03-32840 и Гранта Президента РФ НШ № 1763.2003.03.

15C12

ВОЗМОЖНОСТИ ГЕОХРОНОЛОГИИ МОНАЦИТОВ Th-U-Pb МЕТОДОМ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА

А.Н. Конилов*, И.М. Романенко**, М.Н. Филиппов***, Д.Б. Петров****

** ГИн РАН, Москва, Пыжевский пер., д.7 konilov@iem.ac.ru*
*** ИЭМ РАН, 142432 Черноголовка igor@iem.ac.ru*
**** ИОНХ РАН, Москва, Ленинский просп., 31, fil@igic.ras.ru*
***** МИСиС, Москва, Ленинский просп. 4.*

Обсуждаются возможности определения возраста монацитов (минерал с составом типа

$TRPO_4$) Th-U-Pb методом по данным рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). При совместном определении Th, U и Pb методом РСМА существует целый ряд проблем, связанных с наложением мешающих линий на линии аналитического сигнала и выбором способа измерения фона.

В работе предлагается способ измерения аналитического сигнала, вклада мешающей линии в интенсивность аналитического сигнала и интенсивности фона на рентгеновском спектрометре с волновой дисперсией, поскольку необходимо определение низких содержаний U (0, 01 - 1 %) и Pb (0,01 - 0,8 %) с минимальной погрешностью. Это относится и к определению Th, несмотря на его высокое содержание (3-20 %).

Основные элементы монацита (La - Lu, P, Y и т.д.) определяли с помощью энергодисперсионного спектрометра. Содержания остальных элементов являются вспомогательным параметром при расчете поправочных коэффициентов для Th-U-Pb (использовалась модель P&P). Коэффициенты для Th-U-Pb близки между собой, в широком диапазоне составов они различаются не более, чем на 0,5 - 3 %

Геохронология монацитов с помощью РСМА имеет ряд преимуществ по сравнению с существующими методами (например, масс-спектрометрический анализ (МСА) с изотопным разбавлением) - низкую стоимость, высокую локальность и хорошую сходимость и воспроизводимость (таблица). Недостаток - высокая величина предела обнаружения, что ограничивает возможный круг исследуемых минералов.

Возраст монацитов (млн. лет)

Образец	i 40/6	i16/2
МСА	950 - 1150	2500
РСМА	точка 1-1071, точка 2-1015, точка 3-550	точка 1- 2486, точка 2-2354

15С13

ФОРМИРОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА ПРИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭЛЕМЕНТОВ НА ФИЛЬТРАХ И ПЛЕНКАХ

М.А. Статкус, Г.И. Цизин, Ю.А. Золотов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет. 119992 Москва, Ленинские горы, tsisin@analyt.chem.msu.ru

Для определения малых количеств элементов в природных водах и растворах используют комбинированные методы анализа, в частности сорбционно-рентгенофлуоресцентный. На метрологические характеристики рентгенофлуоресцентного определения элементов существенное влияние оказывают состав и качество поверхности образцов-излучателей, обусловливающие поглощение и рассеивание первичного и флуоресцентного излучения.

Предложены методы концентрирования As(III), Bi, Cd, Co, Cu, Fe(III), Ni, Pb, Se(IV), V(V) и Zn, а также Au(III), Pd и Pt(IV) из растворов сложного состава на целлюлозных фильтрах с привитыми аминокарбоксильными группировками, на фильтрах, импрегнированных триоктиамином, а также в виде гидрофобных комплексов на фильтрах, обработанных парафином. Пределы обнаружения элементов на фильтрах рентгенофлуоресцентным методом (использовали спектрометры «СПЕКТРОСКАН») составили 0,1-0,4 мкг.

Рассмотрены факторы, влияющие на формирование аналитического сигнала при рентгенофлуоресцентном определении элементов на фильтрах различных типов. Расчетными методами и экспериментально показано, что концентрирование элементов на поверхности фильтров увеличивает чувствительность определения по сравнению с другими вариантами пробоподготовки, при которых элементы распределяются по глубине фильтров.

Разработан метод концентрирования элементов из растворов на пленках. Пирролидиндитиокарбаминатные комплексы элементов, полученные в потоке, извлекали на микроколонке с гидрофобным сорбентом и десорбировали на полиэтилентерефталатную пленку ацетоном. Показано, что пределы обнаружения элементов рентгенофлуоресцентным методом при этом снижаются по сравнению с

определением элементов на фильтрах и составляют 30-40 нг.

15С14

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА(III), МЕДИ(II) И КАДМИЯ МАКРОСЕТЧАТЫМ КАРБОКСИЛЬНЫМ КАТИОНИТОМ КБ-2Т МЕТОДОМ ЛОКАЛЬНОГО РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Л.Б. Наумова, Л.В. Пухальская

Томский государственный университет, пр., Ленина, 36, tooooich@mail.tomsknet.ru

В работе изучали избирательность сорбции ионов Fe^{3+}, Cu^{2+} и Cd^{2+} на натриевой форме макросетчатого карбоксильного катионита КБ-2Т различной степени пересеченности. Рассчитанные константы обмена, осложненного комплексообразованием, имеют высокие значения, особенно для ионов железа(III) и меди(II). Для объяснения механизма поглощения проводили рентгеноспектральное исследование зерен ионообменников при их средних степенях заполнения ионами металлов. Метод позволил определить порядок распределения поглощаемых ионов по зерну ионитов. Приготовленные по специальной методике образцы помещали в микроанализатор, электронным пучком возбуждали в них рентгеновское характеристическое излучение тех элементов, которые присутствуют в образцах. Исследование проводили на микроанализаторе ІХА-3А. Установлено, что для ионов железа(III) и меди(II) на КБ-2Т наблюдается строго определенный порядок заполнения по зерну. При этом поглощаемые ионы не диффундируют свободно в глубь зерна ионита, занимая еще свободные и более выгодно расположенные активные группы, а располагаются в непосредственной близости друг от друга, создавая, таким образом, непрерывный фронт интенсивности, которая понижается к центру при не полном заполнении емкости КБ-2Т. Такое расположение ионов друг возле друга создает более благоприятные условия для поглощения последующих ионов. Определенный порядок в заполнении приводит, на наш взгляд, к повышению избирательности поглощения ионов железа(III) и меди(II) и получению высоких констант обмена. Для КБ-2Т различной степени пересеченности константы обмена колеблются в интервале 2710-3173 по Fe^{3+} и 156-198 по Cu^{2+} соответственно. Иная картина наблюдается для ионов Cd^{2+}. Ионы кадмия распределяются по зерну статистически равномерно, при этом рассчитанные константы обмена на 1-2 порядка меньше, чем для ионов железа(Ш) и меди(II).

15С15

РЕНТГЕНОФАЗОВОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ–ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

О.А. Сорокина, Т.В. Алыкова, Н.В. Казанцева, М.Ф. Булатов

Астраханский государственный университет г. Астрахань,414000 ул. Шаумяна 1
alykov.nm@rambler.ru

Значительное место в аналитической химии и экологии занимают сорбенты, которые получают путем дробления или химической переработки разных природных материалов - песка, глин, опок, асбеста, цеолитов. Важную роль при выборе сорбентов играют удельная поверхность, объем микро-, макро- и мезопор, твердость, устойчивость к истиранию, неразмокаемость. Наибольшее значение, с учетом предъявляемых к сорбентам требований, имеют опоки, диатомиты, и природные цеолиты.

Целью данной работы было рентгенофазовое изучение опок Астраханской области. Опоки обладают высокой сорбционной ёмкостью, которая связана с нестехиометрическим замещением кремния в тетраэдрических и октаэдрических позициях, причем в глинах присутствует наибольшее число обменных центров, расположенных на верхней поверхности частиц и микроагрегатов. В опоках большая часть катионов находится внутри каналов, что приближает их к цеолитам. Активные центры поверхности глинистых минералов разнообразны, их происхождение, помимо изоморфизма, обусловлено наличием слабо- и сильнокислых сигналов, большим количеством ненасыщенных связей на границах структурных слоев.

Дифрактограммы получены на дифрактометре Дрон-3, методом порошка, использовался преимущественно катод Cu $_k$L (напряжение на трубке 35кВ, сила тока 12мА, 400имп/с,

область углов-2θ, 6-58 ^{o}C). Результаты исследований: опоки состоят из α-кварца, о чем свидетельствуют наиболее интенсивные линии J=3,35 (d=10); 4,25 (d=8); 2,45 (d=5); монтмориллонита – J=14,35 (d=8); 5,06 (d=1); 4,51 (d=8). Кроме того, в состав опок входят в качестве включений карбониты и глинистые материалы. Именно комплекс всех составляющих дает ответ на вопрос, почему опоки Астраханской области обладают высокой сорбционной характеристикой.

15C16

ВЛИЯНИЕ ПОГРЕШНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТАНГЕНСА УГЛА НАКЛОНА ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА НА РЕЗУЛЬТАТЫ РФА ТОНКИХ ПЛЕНОК

Р.В. Лебедева, Н.И. Машин,
С.А. Сошникова, А.Н. Туманова

Нижегородский госуниверситет им.Н. И.Лобачевского, 603600, Н.Новгород, пр.Гагарина, 23, orvr@ichem.unn.runnet.ru

На спектрометре VRA-20R анализировались тонкие пленки Si_xGe_{1-x}, используемые для солнечных элементов большой площади. Легируемую изовалентную примесь германия (c_{Ge} = 0.16 ат.%) необходимо было определять с точностью до сотых долей %.

Образцами сравнения (ОС) при РФА пленок Si_xGe_{1-x} служили однокомпонентные пленки Si и Ge, полученные ионно-плазменным напылением на установке УРМ-3.279.026 на поликор (24х30 мм).

Разработанная нами ранее методика* позволяла определять концентрацию германия с точностью до десятых долей %. Имело место расхождение (5-7 отн.%) в определении поверхностной плотности (m_S), найденной РФ и весовым (ВРЛ-20г) методами и (4-9 отн.%) в определении толщины на VRA-20 и интерферометре МИИ-11. Плотности пленок Si и Ge брали равными плотности массивных образцов.

Установлено, что необходимая точность может быть достигнута при переходе от ОС, имеющих различную* поверхностную плотность к образцам с одинаковой m_S по всей серии для каждого элемента: m_{Si} = 157.6 и m_{Ge} = 290.3 мкг/см^2. В этом случае величина погрешности определения тангенса угла наклона градуировочного графика, используемая при расчете состава и толщины тонких двухкомпонентных пленок, уменьшается в 3 - 6 раз и составляет для кремния соответственно ± 5 и германия ± 0.7 см^2/г.

Плотность материалов пленок Si и Ge определяли экспериментально. По измеренным m_S и d находили экспериментальное значение плотности материала пленок ($\rho_{эксп.}$) с погрешностью ± 0.04, которые составили для кремния – 2.23 и германия – 5.12 г/см^3, что на 3 - 4 отн.% меньше данных из справочников. При использовании $\rho_{эксп.}$ различие в определении толщины на VRA-20 и МИИ-11 менее 2 отн. %.

Рудневский Н.К. , Машин Н.И. , Калинин Ю.С. Рентгенофлуоресцентный анализ пленок кремний-германий // Заводск. лаборатория. 1985. Т.51. №12. С.28-30.

15C17

ЭЛЕКТРОННОЗОНДОВЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ С НЕСТАНДАРТНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ: МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Л.А. Павлова*, С.М. Павлов*, С.В. Канакин**,
О.Ю. Белозерова*, В.Г. Баранкевич***

** Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, Фаворского, 1А,* pavpla@igc.irk.ru
*** Геологический институт СО РАН, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6а*
****ОАО ИРГИРЕДМЕТ, 664003, Иркутск, пр-т Гагарина, 38*

Процесс возбуждения рентгеновских лучей описан методом Монте-Карло, обеспечивающим визуализацию столкновений электронов с веществом во всем объеме возбуждения рентгеновского излучения. Основные принципы, заложенные в основу метода следующие. Рассматривается модель однократного рассеяния [1], в рамках которой электроны случайным образом испытывают упругие столкновения с атомами ядра в конце каждого из многократно повторяющихся шагов, а энергию теряют непрерывно пропорционально пройденному пути за счет электрон-электронного взаимодействия. Длина каждого шага электрона равна среднему значению его свободного пробега между упругими соударениями и определяется случайным числом. Элемент, с атомом которого произойдет соударение, выбирается случайным образом, согласно соотношению $\Sigma\Sigma(Ci+Cj)>\gamma$, где при

j=0 Cj=0. Тип неупругого соударения между электроном и атомом определяется условием $\sigma_i/\sigma \geq \gamma$, где σ и σ_i – поперечное сечение соответственно полное и неупругого рассеяния. Средние потери энергии при каждом неупругом соударении, учитывающие все потери энергии при этом процессе, эквивалентны среднему потенциалу ионизации J. Электрон-электронные соударения характеризуются пренебрежимо малым по сравнению с соударением электрон-атом углом рассеяния. Траектория электрона модулируется с момента попадания электрона в образец до уменьшения его энергии до некоторой критической величины, равной E_{min}=J и поглощения электрона образцом или до выхода его из образца.

Моделирование использовано для расчета индивидуальных траекторий, дающих визуальное представление возбужденного объема образца с нестандартной формой поверхности: индивидуальных частиц и неровных поверхностей. Предлагаемые расчеты помогли выбрать условия, при которых поверхностный эффект минимальный. Результаты исследований представлены в виде таблиц и графиков.

Афонин В.П., Лебедь В.И. Метод Монте-Карло в рентгеноспектральном микроанализе/ Новосибирск: Наука, 1989, 110 с.

15C18

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ, МОЛИБДЕНА, ЖЕЛЕЗА И ТВЕРДОЙ ФАЗЫ В ПУЛЬПООБРАЗНЫХ ПРОДУКТАХ ГОК «ЭРДЭНЭТ» МОНГОЛИИ С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРОМЕТРА АР-31

П. Зузаан, Н. Гансух, С. Даваа, З. Дамдинсурэн

Монгольский Государственный Университет

Одной из наиболее важных составляющих автомизированной системы управления технологическими процессами (АСУТП) является автоматизированная система анализа пульп в потоке (АСАПП) для руд и продуктов обогащения. АСАПП должна обеспечивать управляющую систему экспрессными данными о химическом составе контролируемых продуктов. Воспроизводимость и правильность результатов анализа должна удовлетворять требованиям технологического контроля. С этой точки зрения наиболее перспективным для использования в АСАПП является рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА).

Создание методического обеспечения РФА пульп в потоке представляет собой весьма сложную задачу. Правильность и чувствительность метода зависят от содержания твердой фазы в пульпе, ее химического и гранулометрического состава, толщины анализируемого слоя. В зависимости от конкретных условий анализа может преобладать тот или иной фактор. Кроме того, пульпы являются гетергенными материалами, что существенно затрудняет теоретический подход к исследованию источников погрешностей анализа.

На Монголо-Российском совместном предприятии «Эрдэнэт» была спроектирована и создана автоматизированная система аналитического контроля элементных составов продуктов обогащения на базе технических средств рентгеновских спектрометров типа АР-31 и управляющих вычислительных комплексов ТВСО. Данная система успешно эксплуатируется до 1997 г.

С 1997 года, в связи с внедрением современных средств вычислительной техники на СП «Эрдэнэт» появилась возможность расширения информационной базы и увеличения скорости расчета данных, что дало возможность улучшить методику рентгеноспектрального анализа и расчета аналитических данных в различных диапазонах содержания определяемых элементов на основании исторических данных.

В работе изложены результаты исследований по разработке методик рентгеноспектрального определения меди, молибдена, железа и твердой фазы в пульпообразных продуктах ГОК "Эрдэнэт" для аналитического комплекса АР-31/ПК. При этом основное внимание уделено вопросам влияния содержания твердой фазы в пульпе, химического состава твердой фазы и крупности составляющих ее зерен на интенсивности рентгеновской флуоресценции и учету этих факторов в процессе анализа. Выбраны оптимальные уравнения регрессии, используемых для расчета концентраций элементов по измеренным на рентгеновским спектрометре АР-31 интенсивностям. Выбранные виды уравнений для рассматриваемых продуктов, обеспечивают в большинстве случаев снижение погрешности РСА до приемлемого уровня.

Секция 16.
Хроматография и капиллярный электрофорез

СТЕНДОВЫЕ СООБЩЕНИЯ

16С1

ТСХ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ В ИДЕНТИФИКАЦИИ ПАСТ ШАРИКОВЫХ РУЧЕК

А.Л. Лобачев, И.В. Лобачева, Е.В. Ревинская

Самарский госуниверситет, 443011, г.Самара, ул.Ак. Павлова, 1, lobachev@ssu.samara.ru

Изучена возможность использования в идентификации материала письма (паста для шариковых ручек) комбинации спектрофотометрического метода анализа и ТСХ. Необходимость проведения идентификации возникает для обнаружения факта подделки документов и требует сравнения отдельных фрагментов записи. Неокрашенная часть современных паст содержит высококипящие растворители (40-60%), смолы и полимеры (до 30-40%). Из красителей могут присутствовать фталоцианиновые, арилметановые, ариламиновые, азосоединения. Идентификация материала письма путем прямого покомпонентного анализа затруднительна, что делает необходимым использование различных аналитических схем.

Исследовано 125 образцов паст шариковых ручек различных цветов и производителей, изготовленных в течение 2000 – 2004 г.г. Образец пасты механически извлекался с поверхности документа. Отдельными порциями растворителей извлекали красители и загуститель - смолу ФЛ-326. Полноту экстракции красителей контролировали визуально. Хроматографирование экстракта полимерной основы проводилось на пластинах Silufol (Kavalier, Чехия) в подвижной фазе этанол – хлороформ. Отмечена близость значений хроматографической подвижности для загустителей всех изученных образцов, поэтому в основу набора идентификационных параметров материала паст шариковых ручек положена совокупность хроматографических и спектрофотометрических характеристик красителей. Хроматографирование красителей паст проводилось в два этапа с ПФ этилацетат – этанол - ДМФА и этилацетат – пропанол – вода – уксусная кислота. На основании полученных значений хроматографических подвижностей сформированы группы красителей . Спектры поглощения снимались на приборе Spekol в интервале 400 – 700 нм, затем рассчитывались отношения оптических плотностей в реперных точках (400, 440, 490, 540, 590, 670 и 750 нм) . Обработка спектров позволила провести как групповую, так и индивидуальную идентификацию образцов. Использование совокупности описанных идентификационных параметров позволяет существенно повысить надежность идентификации.

16С2

РАЗДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ СО СВОБОДНОЙ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗОЙ (ЖХСНФ)

Е.Ю. Савонина, М.А. Ракчеев, Т.А. Марютина

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19, ccc@geokhi.ru

Жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой (ЖХСНФ) является весьма перспективным методом для разделения сложных смесей органических соединений. Отсутствие твердого носителя для удерживания неподвижной фазы в колонке приводит к минимизации потерь разделяемых компонентов и позволяет добиться высокой препаративной емкости спиральной вращающейся колонки при использовании широкого спектра применяемых двухфазных жидкостных систем.

Разделение компонентов осуществляется во вращающейся спиральной колонке (ВСК), которая представляет собой капилляр, спирально намотанный на цилиндрический сердечник. Удерживание одной из фаз двухфазной жидкостной системы (неподвижной) основано на действии центробежных сил, возникающих в результате планетарного вращения колонки; при этом другая фаза (подвижная) непрерывно прокачивается через колонку.

Следует отметить, что традиционно метод ЖХСНФ применяется для полупрепаративного и препаративного разделения органических и биоорганических соединений из различных объектов. Тогда как для аналитического разделения веществ метод используется крайне редко.

В настоящей работе показана возможность выделения индивидуальных полифенолов из

их модельной смеси и экстракта зеленого чая, а также разделения монофенольных соединений с последующим спектрофотометрическим детектированием. Для выделения основных катехинов чая использовалась двухфазная система *гексан – этилацетат – вода (1:10:10)*; разделение смеси *п*-крезола и бензилового спирта проводилось на основе системы *н-гептан – этилацетат – метанол – вода (1,4:0,6:1:1)*.

Эффективное применение метода ЖХСНФ для анализа органических веществ фенольной природы выполнено с использованием отечественного экстракционного хроматографа.

16С3

НОВАЯ МОДЕЛЬ УДЕРЖИВАНИЯ В МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Л.П. Логинова*, Л.В. Самохина*,
А.Ю. Куликов**

** Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы 4, г. Харьков, 61077 Украина; loginova@univer.kharkov.ua*
*** Научно-экспертный фармакопейный центр, г. Харьков, Украина*

Новая модель удерживания в мицеллярной жидкостной хроматографии (МЖХ) основана на представлениях о том, как изменяется микроокружение сорбата та при переходе из «гибридного» мицеллярного элюента на модифицированную стационарную фазу. Выражение для коэффициента емкости включает мицеллярные характеристики элюента (критическую концентрацию мицеллообразования, степень связывания противоионов) и коэффициент распределения растворителя-модификатора в системе вода-мицеллы. Подгоночными параметрами модели являются коэффициенты *x* и *y* уравнения:

$$\{A R_l S_n\}_m \leftrightarrow \{A R_p S_q\}_s + x R + y S,$$

где *A* – сорбат, *R* – молекула спирта, *S* – мономер ПАВ; индексы *m* и *s* относятся к подвижной и стационарной фазам соответственно; $x = l - p$ и $y = n - q$.

Предложенная модель использована для описания хроматографического поведения в МЖХ четырех классов фармацевтических веществ - пяти цитостатических антибиотиков ряда рубомицина, четырех эфиров *п*-гидроксибензойной кислоты, шести β-блокаторов, четырех транквилизаторов ряда диазепина, а также группы сильно гидрофобных соединений-токсикантов - 11 полиароматических углеводородов. Мицеллярные элюенты на основе додецилсульфата натрия (NaDS) содержали 1-пентанол, 1-бутанол или изопентанол в качестве модификатора; использовали стационарную фазу на основе силикагеля с привитыми октадецильными группами. Показано, что во всех случаях новая модель более адекватно описывает экспериментальные данные, чем известные в МЖХ полуэмпирические модели. Судя по значениям подгоночных параметров *x* и *y*, переход большинства изученных сорбатов из подвижной фазы на стационарную сопровождается отщеплением молекул спирта, следовательно, на мицеллоподобной поверхности стационарной фазы соотношение спирт : ПАВ меньше, чем в мицеллах подвижной фазы.

16С4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕСТИЦИДОВ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

В.И. Сафарова, Л.К. Шихова, Г.И. Теплова,
В.З. Эстрина, Е.Б. Галактионова

Управление государственного аналитического контроля, 450104, г. Уфа, ул. Российская, 21, E-mail ugak@bashnet.ru

В настоящее время на складах ядохимикатов скопилось значительное количество пестицидов с истекшим сроком годности. Несоблюдение гигиенических требований при хранении ядохимикатов привело к значительному загрязнению площадок складов и прилегающих к ним территорий пестицидами различных классов.

Попытки избавиться от непригодных пестицидов приводят к случаям несанкционированного захоронения последних без соблюдения требований экологической безопасности для окружающей среды и, как следствие, к значительному загрязнению почвы.

В связи с этим проблема получения достоверных результатов о содержании пестицидов в почвах очевидна и заключается в данной ситуации в анализе сложных смесей органических соединений.

Предлагается определение пестицидов атразина, симазина, прометрина, байлетона, байтана, ленацила, дикамбы, 2,4-Д при их совместном присутствии в пробах почвы

(грунта) с использованием хромато-масс-спектрометрии (ХМС).

Извлечение пестицидов из проб почвы осуществляли ацетоном при кипячении. Симм-триазиновые пестициды, байтан, байлетон и ленацил отделяли от 2,4-Д и дикамбы путем реэкстракции в хлороформ после подщелачивания упаренного ацетонового экстракта. Для извлечения 2,4-Д и дикамбы ацетоново-щелочной раствор подкисляли до pH-1 и пестициды экстрагировали серным эфиром. Экстракты после концентрирования анализировали методом ХМС, предварительно получая эфиры 2,4-Д и дикамбы метилированием диазометаном.

Применение метода ХМС позволяет надежно идентифицировать определяемые соединения и существенно сократить продолжительность анализа по сравнению с известной газохроматографической методикой.

Методика проходит метрологическую аттестацию.

Справочник. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде, том 2, М., ВО «АГРОПРОМИЗДАТ» 1992 г.

16C5

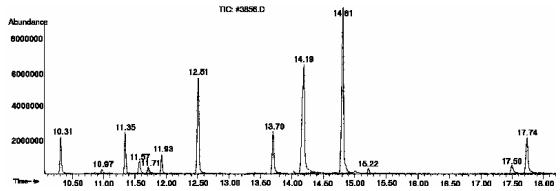
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИНОЛИЗИДИНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ МАКИИ АМУРСКОЙ

А.И. Молчанова, Л.И. Соколова, П.Г. Горовой

*Дальневосточный государственный университет, 690950 г. Владивосток, ул.Октябрьская 27, *Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН, sokolova@chem.dvgu.ru*

Среди алкалоидов растительного сырья особое место занимают хинолизидиновые, как носители незаменимых фармакологических свойств. Объектом нашего исследования служили верхушечные побеги Маакии амурской – единственного древесного представителя семейства бобовых, произрастающего в Приморском крае. Побеги заготовлены в декабре 2002 г.

Разделение суммы хинолизидиновых алкалоидов проводили методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии, при программировании температуры 150°-270°С, со скоростью 10°/мин, фрагментацию разделенных пиков - в режиме электронного удара (70 эВ). Для идентификации разделенных хроматографических пиков использовали библиотеку «NIST» и литературные данные. В побегах идентифицировано 9 алкалоидов, относящихся к хинолизидиновому ряду: цитизин (14.19), N-метилцитизин (13.70), N-ацетилцитизин (17.50), маакиамин (11.71), аммодендрин (12.51), спартеин (11.35), пахикарпин (11.93), 5,6-дегидролюпанин (15.22), анагирин (17.749). В скобках приведены времена удерживания алкалоидов. Спартеин встречается в виде двух изомеров l-спартеин (левовращающий), пахикарпин (правовращающий) и рацемат – dl-спартеин. N-ацетилцитизин обнаружен в М.амурской впервые. Фрагментация соединения, которое по нашему предположению является N-ацетилцитизином, соответствует известному соединению N-формилцитизин с отличием в массе молекулярного иона на 14 углеродных единиц (–CH_2-группа).



Хроматограмма экстракта верхушечных побегов 2002 г.

16C6

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТИЛАКРИЛАТА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ХРОМАТОМЕМБРАННОЙ ГАЗОВОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ И ГАЗОАДСОРБЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

О.В. Родинков, Н.А. Майорова, Л.Н. Москвин

Санкт-петербургский госуниверситет, химический факультет, 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26, rodinkov@pobox.spbu.ru

Газохроматографическое определение метилакрилата и метилметакрилата в питьевой воде на уровне ПДК (20 мкг/л и 10 мкг/л соответственно) невозможно без стадии предварительного концентрирования. С точки зрения достигаемых коэффициентов концентрирования и простоты аппаратурного оформления оптимальным является сочетание динамического газоэкстракционного извлечения аналитов с их газоадсорбционным концентрированием из потока газа-экстрагента с последующей термодесорбцией. Применение хроматомембранного [1] вари-

анта газовой экстракции в данной схеме анализа позволяет в несколько раз сократить продолжительность стадии газоэкстракционного извлечения аналитов из водной пробы по сравнению с традиционным барботированием. Это достигается за счет более высокой эффективности массообмена в системе жидкость – газ.

Разработанная методика обеспечивает газохроматографическое определение метиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот с пламенно-ионизационным детектором в диапазоне от 5 мкг/л и выше с погрешностью не более 25 % без термостатирования пробы. Процедура анализа включает измерение аналитических сигналов, соответствующих анализируемой пробе и пробе с известной добавкой определяемых веществ. Газохроматографический анализ проводится на насадачной колонке 200 х 3 см с карбоваксом 20 М на хроматоне AW – DMCS, газоадсорбционное концентрирование - в микроколонке 4 х 3 см с хромосорбом – 101. Общее время одного параллельного определения в предварительно отобранных пробах не превышает 15 мин.

[1] Moskvin L.N., Rodinkov O.V. // J. Cromatogr. A, 725 (1996) 351-359.

Авторы выражают благодарность РФФИ (Грант 03-03-32328).

16C7

ТОНКОСЛОЙНАЯ ЭКСКЛЮЗИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ БЕЛКОВ

Е.А. Гурковская, Ю.А. Клячко

Московский государственный университет технологии и управления, Москва, 109803, Земляной Вал,73

Предлагается метод тонкослойной эксклюзионной хроматографии выделения, разделения и аналитического определения белков для полимерного анализа компонентов зерновых культур в тесной связи с проблемами агротехники, технологии промышленной переработки и использованием в соответствующих отраслях пищевой промышленности. Предложен в двух вариантах – колоночном (ГПХ) и тонкослойном (ТСЭХ). Отличается рядом необходимых особенностей: независимость от pH среды, температуры, сохранения нативных состава и структуры.

Главная цель – создание простой модели прибора, реализация которой доступна любой заинтересованной лаборатории и установление основных факторов управления ходом процесса ТСЭХ, что делает этот подбор более толерантным, чем в колоночной ГПХ.

Определена возможность применения метода в анализе низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений в пищевом сырье и в пищевых продуктах, в частности, в прогностической оценке качества зерна и муки. Установлена возможность аналитической оценки белкового и клейковинного комплексов сортовых и рядовых пшениц нашей страны, а также макромолекулярных компонентов ржи, ячменя, кукурузы. Определены закономерности сортовых различий в пивоваренных ячменях и возможность рекомендации моделирования технологического процесса получения пива в соответствии с белковыми характеристиками, что существенно повышает экономичность процесса пивоварения и органолептические показатели готовой продукции. Экспериментально показано, что метод ТСЭХ позволяет достичь разрешения, сопоставимого с результатами совместного действия колоночной ГПХ, электрофореза и ультрацентрифугирования. Метрологические характеристики метода позволяют получать воспроизводимые результаты своеобразного количественного анализа полимеров по количественной характеристике молекулярных масс.

Достоинства ТСЭХ - экономичность, малая трудоемкость и быстрота анализа рекомендуют метод как своеобразный «два в одном» аналитических методов, определяя большие перспективы развития и применения в полимерном анализе.

16C8

ЭНТРОПИЯ КАК ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССА ТОНКОСЛОЙНОЙ ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Е.А. Гурковская, Ю.А. Клячко

Московский государственный университет технологий и управления, Москва, 109803, Земляной Вал,73

При изучении явлений, происходящих с молекулами белка, тонкослойная эксклюзионная хроматография (ТСЭХ) белков рассматривалась без упоминания об энтальпийно-энтропийном характере этого процесса. Главным фактором движения и энергетиче-

ской характеристикой процесса является энтропия или энтропосорбция. С точки зрения химической термодинамики энтропия - логарифмическое выражение вероятности системы существования веществ или их различных форм: $\Delta S = R\ln W_2/W_1$.

Важным параметром является скорость изменения энтропии в единице объема системы, обуславливающая происходящие в системе необратимые процессы. Полное производство энтропии за счет необратимых процессов внутри системы запишется так: $dS/dt = \int\delta\, dV$. В ТСЭХ белков энтропия возрастает в результате диффузионных, сорбционных и конвективных процессов, а также при диссоциации белковых молекул. В организованном растворе – «белок - вода» происходит процесс гидратации – появление большого количества свободных частиц, что влечет за собой увеличение энтропии т.е. усиление беспорядочности процесса ТСЭХ. Водой в биополимерах обусловлен тип гидрофобной связи. Вода в значительной мере определяет реальные формы, которые принимают биологические макромолекулы. Детальный механизм конформационного перехода каждого белка определяется специфической конформацией его макромолекулы. Гидрофобные взаимодействия между неполярными группами, определяются изменениями энтропии. При взаимодействии двух групп R_1 и R_2 $R_1 (H_2O)n + R_2(H_2O)n \rightarrow R_1 \cdot R_2 + 2nH_2O$ упорядоченные ранее молекулы воды, окружающие R_1 и R_2, освобождаются, и за счет этого энтропия системы возрастает.

Комплементарность свободной энергии в ходе процесса конформационных и химических превращений в белке, рассмотрение процесса денатурации белка как перехода между двумя состояниями типа «спираль-клубок» или «глобула-клубок», «энтропийно-энтальпийная компенсация», определяемая ролью воды, позволит интерпретировать поведение белков в растворах в процессе ТСЭХ.

16С9

РОЛЬ ВЯЗКОСТИ В ТОНКОСЛОЙНОЙ ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ БИОПОЛИМЕРОВ

Е.А. Гурковская, Ю.А. Клячко

Московский государственный университет технологий и управления, 109803, Москва, Земляной Вал,73

Тонкослойная эксклюзионная хроматография биополимеров имеет характерные особенности в сравнении с хроматографией синтетических полимеров. В результате пробоподготовки биополимеров с применением различных растворителей, происходит компенсация водородных связей в молекуле белка. Одной из причин, влияющих на скорость и глубину взаимодействий молекулы белка и применяемого растворителя, является не только его химический состав, но и фактор вязкости, который из различных гидродинамических свойств молекул белков имеет наиболее тесную связь с их формой. Незначительная сольватация макромолекул объясняет особенности вязкости растворов полимеров гидродинамикой систем, содержащих вытянутые и гибкие макромолекулы. Чем лучше полимер растворим в данной жидкости, тем больше он сольватирован, тем выше вязкость раствора, и, наоборот, слабый растворитель значительно снижает вязкость. Таким образом, для одного и того же полимера, растворенного в различных растворителях, будут меняться гидродинамические сопротивления потоку подвижной фазы, а следовательно и значения характеристической вязкости.

Уравнение Фикенчера и Марка объясняет резкое возрастание вязкости раствора при повышении его концентрации: $\eta_{уд} = \alpha(n\psi / V_{сист} - n\psi)$, где α– числовой коэффициент, зависящий от формы частиц; n - число частиц; ψ- объем одной частицы; $V_{сист}$ - объем системы. При повышении концентрации раствора, число частиц n и объем $n\psi$, занимаемый ими, увеличивается, а величина ($V_{сист}$ - $n\psi$) уменьшается, что приводит к быстрому возрастанию вязкости по сравнению с ростом концентрации.

Концентрация растворенного вещества, при добавлении в пробу растворителя может достигнуть значений, при которых экранирующий эффект может заблокировать (на определенной стадии) процессы диссоциации, что напрямую связано с возрастанием вязкости. Среда становится настолько вязкой, что

процессы растворения, замедляются или прекращаются. В подобных случаях рекомендуется использовать экранирующую функцию.

16C10

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗДУХА В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

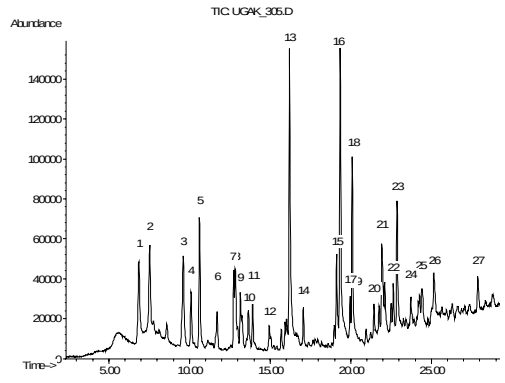
Е.Б. Галактионова, В.И. Сафарова, Ф.Х. Кудашева, Е.В. Фатьянова

Управление государственного аналитического контроля, 450104 г. Уфа, ул. Российская, 21, ugak@bashnet.ru
Башкирский государственный университет, 450074,Уфа, Фрунзе 32

Отбор проб воздуха проводили с помощью электроаспиратора ЭА-30 (расход воздуха 250 мл/мин) на сорбционные трубки Carbotrap 300 с внутренним диаметром 4 мм.

Анализ воздуха проводили на хромато-масс-спектрометре MS-Engine 5989 с термодесорбционной приставкой Dynatherm 890/891. Термодесорбция включала в себя два этапа:

- перефокусировку и концентрирование пробы на сорбционную трубку Carbotrap 300 с внутренним диаметром 2 мм (температура десорбционной камеры 350^{0}C, расход гелия 5 мл/мин, время перефокусировки 8 мин.);
- десорбцию сконцентрированной пробы в газовый хроматограф (температура десорбционной камеры 350^{0}C, расход гелия 2 мл/мин, время десорбции 5 мин.).



Хроматограмма пробы воздуха, отобранной в химической лаборатории представлена на рисунке.

В воздухе идентифицированы: 1-метилбутан, 2-пентан, 3, 4-метилпентаны, 5-гексан, 6-метилциклопентан, 7-бензол, 8-ЧХУ, 9-метилгексан, 10-тетраметилбутан, 11-гептан, 12-метилциклогексан, 13-толуол, 14-октан, 15-этилбензол, 16-м,п-ксилолы, 17-стирол, 18-о-ксилол, 19-нонан, 20-α-пинен, 21,23-триметилбензолы, 22-декан, 24-этилметилбензол, 25-диэтилбензол, 26-ундекан, 27-додекан.

16C11

КОМПЛЕКСНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА СЛЕДОВ ИНИЦИАТОРОВ ГОРЕНИЯ, ИЗЫМАЕМЫХ С МЕСТА ПОЖАРА. МЕТОДИЧЕСКИЙ ПОДХОД

А.В. Камаев

Экспертно-криминалистический центр МВД РФ. 125130, Москва, ул. 3. и А. Космодемьянских, 5.
kamaev@chembridge.ru

Согласно статистическим данным, около 6% всех пожаров в России возникает в результате поджога. И как свидетельствует практика, во многих случаях для инициации и ускорения развития горения в очаге пожара применяются ЛВЖ и ГЖ. В работе предлагается методический подход в обнаружении и идентификации следов инициаторов горения. Комплексная методика подразделяется на два этапа. На первом этапе проводится локализация следов инициаторов горения на месте пожара и на остатках пожара различными газоанализаторами, оснащенными фотоионизационными датчиками, например, АНТ-2, Колионом-1, а также с индикаторными трубками – УГ-2. На втором этапе проводится их извлечение с предметов-носителей. Для этого применяется метод парофазного анализа с последующим выделением сорбированных на носителе веществ путем термодесорбции или смывания с него органическим растворителем. На третьем этапе извлеченные компоненты инициаторов горения (в газовой фазе или растворе) исследуются хроматографическими методами: ТСХ, ЖХ и ГХ-МС. Интерпретацию получаемых хроматограмм в значительной степени затрудняет наличие соэкстрактивных веществ, которые образуются при пожаре. Это продукты пиролиза древесины, полимерных материалов и т.п. различного химического состава. И при решении этой проблемы перспективным является сочетание капиллярной ГХ с масс-спектрометрией. В этом случае достигается эффективное разделение компонентов пробы

экстракта и проведение надежной химической идентификации разделенных компонентов. При интерпретации полученных хроматографических результатов учитываются особенности химического состава испаренных нефтепродуктов.

Использование данной комплексной методики на основе предложенного методического подхода позволяет успешно решать в экспертной практике задачи по исследованию следов инициаторов горения, изымаемых после пожара.

16C12

СРАВНЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ КАПИЛЛЯРНЫХ И НАСАДОЧНЫХ КОЛОНОК В ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПРИМЕСЕЙ

В.А. Крылов, О.Ю. Чернова, А.В. Митин, Л.С. Потанина, М.С. Салехетдинова, А.Ю. Созин, В.А. Прибылова

Совместная аналитическая лаборатория: Нижегородский государственный университет – Шимадзу, 603950 Нижний Новгород, просп. Гагарина, д. 23, химический факультет,
Институт химии высокочистых веществ РАН, 603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49, Институт химии высокочистых веществ РАН,
krylov@ihps.nnov.ru

Определение примесей, элюирующихся сразу после основного компонента, является одной из наиболее сложных проблем следового анализа. Рассмотрены факторы, влияющих на размывание тыла полосы вещества-основы. Показана возможность использования метода бинарных фаз переменной емкости для решения рассматриваемой проблемы. Проведено сопоставление возможностей насадочных и капиллярных колонок в определении “тяжелых” примесей. Осуществлено сравнение тыльной части хроматографических полос основного компонента, полученных на капиллярной и насадочной колонках. В качестве модельной системы использован четыреххлористый углерод высокой чистоты с естественными примесями. В экспериментах использовались газовые хроматографы Shimadzu 14B и Цвет-800 с пламенно-ионозационными и фотоионизационными детекторами. Замедленное убывание концентрации тыла полосы вещества-основы для насадочных колонок характерно для содержаний на 2-3 порядка больших, чем для капиллярных, и связано с остаточной пористостью твердого носителя. Пределы обнаружения “тяжелых” примесей органических веществ для капиллярных колонок составили 10^{-5} - 10^{-8} масс. %. Это в 20-130 раз лучше достигнутых с насадочными колонками и связано с сжатием полос “тяжелых” примесей и качеством хроматографического разделения .

Работа проводилась при финансовой поддержке программы ОХНМ РАН № 4.2.

16C13

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ИНТЕГРИРОВАНИЯ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

А.Г. Мехович, Н.Н. Алексеевская, И.И. Краснов

Тюменский Государственный Нефтегазовый Университет, 625000 г. Тюмень, ул. Володарского 36

Многообразие хроматографических методов и решаемых ими задач осложняет обработку данных, т.к. ни один стандартный алгоритм интегрирования не может быть оптимальным для всех возможных прикладных задач. От того, как проводится интегрирование, зависят точность и воспроизводимость результатов.

Системой ChemStation используются два алгоритма интегрирования. Стандартный алгоритм применяется для реализации методов анализа, которые прошли метрологическую аттестацию, и улучшенный алгоритм – при создании новых методов.

Улучшенный алгоритм интегрирования представляет собой новый подход, дающий возможность повысить надежность результатов, точность и простоту использования. Улучшенный алгоритм создан для обеспечения оптимальной эксплуатационной эффективности благодаря использованию неизменных параметров, определяющих режим интегрирования. Эти параметры считаются неизменными потому, что нет возможности их редактирования в ходе обычного общения оператора с системой. Большинство таких параметров подобрано фирмой Agilent Technologies для конкретного сочетания программно - аппаратного обеспечения и программного обеспечения. Например, различные хроматографические системы могут потребовать применения разных способов выявления вершины пика. Фирма Agilent

Technologies имеет возможность заставить систему обнаруживать эту точку по наибольшей амплитуде сигнала, по подгонке под гауссову кривую и т.д. Наиболее уместный подход выбран с учетом конкретной аппаратурной оснастки и конкретной прикладной задачи. В этом алгоритме используются также приспосабливаемые параметры, определяющие режим интегрирования (параметры, редактируемые владельцами системы).

Усовершенствование программного обеспечения для хроматографии способствует увеличению точности, повышению надежности измерительной системы.

16С14

ПРИМЕНЕНИЕ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ОБЕССОЛЕННОЙ ВОДЫ

М.В. Рожкова, Н.С. Кузнецова, В.А. Шапошник

Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии, Россия, 394006, Воронеж, Университетская пл.,1; common@chem.vsu.ru

Для анализа смеси фторид-, хлорид- и нитрат-ионов использован метод двухколоночной ионной хроматографии. Работа проведена на ионном хроматографе марки “Цвет-3006” с усовершенствованной аналитической колонкой: использована колонка диаметром 3.6 мм взамен прилагаемой к прибору колонки диаметром 6.0 мм, что способствовало улучшению эффективности разделения анионов.

Путем построения кривой Ван Деемтера для 1.0 ммоль/л раствора NaCl определена оптимальная скорость потока элюента – смеси разбавленных растворов карбоната и гидрокарбаната натрия, вычислена минимальная ВЭТТ, равная 0.03±0.007 см. Найдены времена удерживания разделяемых анионов и порядок их элюирования: первым выходит фторид-, затем – хлорид-, последним – нитрат-ион.

Осуществлено разделение стандартных смесей разных концентраций, содержащих разделяемые ионы, и показано, что лучшее разрешение, близкое к оптимальному, равному 1.5, достигается для растворов, соответствующих концентрациям 0.05-0.12 ммоль/л.

С помощью стандартного раствора, близкого по своему удельному сопротивлению воде после первой ступени обессоливания (дистиллированной воде), произведена оценка точности, чувствительности и воспроизводимости метода. Показано, что в условиях наших опытов предел обнаружения хлорид-иона составляет $3 \cdot 10^{-7}$ г/мл, относительное стандартное отклонение – 0.029.

Отработаны стандартные условия определения содержания фторид-, хлорид- и нитрат-анионов в образцах обессоленных промышленных стоков и деионизованной воды с удельным сопротивлением порядка 100 кОм · см, осуществлен анализ нескольких образцов обессоленной воды. Сформулированы подходы, позволяющие усовершенствовать методику определения анионного состава деионизованной воды с тем, чтобы снизить величины пределов обнаружения анионов и отработать метод контроля качества обессоленной воды марки В.

16С15

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРЕОНОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСАХ

А.А. Родин, Ю.С. Другов

ООО «Приборлаб» (ФГУП РНЦ «Прикладная химия»), С-Петербург, 197198, Просп. Добролюбова, 14

Промышленное производство фреонов связано с поступлением в атмосферный воздух значительных концентраций фторорганических соединений, содержания которых в технологических смесях составляют 100 – 1000 мг/м^3 , а в воздухе рабочей зоны – 10 – 100 мг/м^3.

Для определения фреонов в промышленных выбросах их отбирают специальными пробоотборниками или в мешки из ПВХ емкостью 10 л. Большие концентрации фреонов (100 – 200 мг/м3) определяют прямым методом на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.1» с ЭЗД. Пробу вводят стеклянным газовым шприцем на 1 мл и разделяют компоненты смеси фреонов на кварцевой капиллярной колонке (30 м х 0,32 мм) с полидиметилсилоксаном (пленка 0,5 мкм) при программировании температуры в пределах 50 – 160^{0}С со скоростью 12^{0}С/мин. Газ-носитель - гелий (35 см/с). Ввод пробы без делителя потока.

Фреоны на хроматограмме идентифицировали по индексам удерживания и эталонным хроматографическим спектрам фреонов. Количественное определение осуществляли методом абсолютной калибровки ЭЗД чистыми

веществами. Определяемые содержания 10 – 350 мг/м^3 при s_r = 0,25-0,27.

16C16

АНАЛИТИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ ХИТОЗАН-КРЕМНЕЗЕМНЫХ НАНОСОРБЕНТОВ

Б.Д. Кабулов*, О.Н. Рузимурадов*, Д.Ш. Шакарова*, К.А. Ахунджанов*, Н.Д. Бурханова**, Г.В. Никонович**, О.А. Шпигун***

** Узбекский республиканский научно-технологический комплекс «Фан ва Тараккиет», Узбекистан, 700174, г. Ташкент, ул.М. Галиба, 7а. e-mail: kabulov@rambler.ru*

*** Институт химии и фивики полимеров АН РУ, Узбекистан, 700128, г. Ташкент, ул.А. Кадыри, 7б. kabulov@rambler.ru*

**** Московский государственный университет, Москва*

Проблема создания и применения гибридных сорбентов вызывает интерес в связи с возможностью сочетать в одном материале разнообразные свойства неорганического, органического и полимерного характера.

Проведены исследования гибридных сорбентов (ГС) на основе силикагеля и хитозана, полученного из крабов и куколок тутового шелкопряда.

Определение азота методом Дюма показало, что в ГС содержание азота находится в пределах 0.25-0.90%. Количество его определяется условиями получения (температурой, катализатором), а также количеством и природой хитозана. Это свидетельствует о наличии биополимера в сетке силикагеля в ГС, полученных по золь-гель методу, и предполагает определенное взаимодействие между компонентами ГС. Вывод подтверждается ИК-спектроскопическими исследованиями образцов ГС, на ИК-спектрах которых появляются дополнительные полосы поглощения в области 1550 см$^{-1}$, связанные с деформационными колебаниями амидной группировки хитозана. Интенсивность полос незначительна, что определяется небольшим количеством введенного хитозана. Это приводит к существенному увеличению сорбционной способности и удельной поверхности для ГС с хитозаном из куколок тутового шелкопряда и уменьшению сорбционных параметров для ГС с хитозаном из крабов, что связано с более плотной структурой последнего. Полученные гибридные хитозан-кремнеземные сорбенты отличаются улучшенными хроматографическими свойствами, что показано при хроматографических исследованиях органических соединений различных классов.

16C17

ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ ДИЭТАНОЛАМИДОВ КОКОСОВОГО МАСЛА В СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МОЮЩИХ СРЕДСТВ

А.А. Колотвин, А.Л. Лобачев

Самарский государственный университет, 443011, г. Самара, ул. акад. Павлова, 1, chrom.lab@vesna.ru

В настоящее время на российском рынке в качестве сырья для производства моющих средств предлагаются различные композиции диэтаноламидов кокосового масла (ДЕА КМ), которые производятся как в нашей стране, так и за рубежом. Задача установления производителя того или иного ДЕА КМ является важной как для входного контроля на косметических предприятиях при определении качества, так и для выявления подделок моющих средств.

Для решения данной задачи использовали ВЭЖХ-систему фирмы PerkinElmer (США) с детектором на диодной матрице (λ=210 нм); в качестве элюента использовали смесь ацетонитрила и воды, подкисленной фосфорной кислотой; применяли колонку с С8.

По причине отсутствия веществ–стандартов необходимой чистоты для анализа ДЕА КМ, нами в качестве аналитических сигналов использовались отношения площадей пиков ДЕА жирных кислот с числом углеводородных атомом: C_6, C_8, C_{10}, C_{14}, $C_{18:2}$, $C_{18:1}$, C_{18} к площади пика ДЕА C_{12}. Результаты исследования приведены в таблице.

№, п/п	Страна-производитель	Отношения площадей пиков, $S_{Cn/C12}$ x 10^{-2}							
		$S_{C6/C12}$	$S_{C8/C12}$	$S_{C10/C12}$	$S_{C14/C12}$	$S_{C16/C12}$	$S_{C18/C12}$	$S_{C18:1/C12}$	$S_{C18:2/C12}$
1.	Россия	7,05	32,86	21,31	41,89	20,28	5,0	15,54	6,70
2.	Германия (1)	4,74	32,32	22,01	43,56	20,64	6,56	15,53	5,78
3.	Германия (2)	4,15	32,66	21,49	44,48	20,68	5,62	15,35	6,24
4.	Малайзия (1)	1,84	16,33	12,24	39,31	19,44	4,96	35,70	9,21
5.	Малайзия (2)	1,80	16,39	12,29	40,03	18,93	4,51	35,89	9,52

Видно, что производителей ДЕА КМ можно разделить на две группы: одна группа – № 1, 2 и 3; вторая группа производители – № 4, 5. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что производители партий №4, 5 используют в качестве сырья для производства ДЕА пальмоядровое масло, а не кокосовое масло.

16С18

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО–АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В МОЮЩИХ СРЕДСТВАХ

А.А. Колотвин, А.Л. Лобачев

Самарский государственный университет, 443011, г. Самара, ул. акад. Павлова, 1, chrom.lab@vesna.ru

Идентификация сложных смесей веществ в целом является одной из труднейших задач, так как для этого при классическом подходе нужно иметь все необходимые вещества – стандарты. К таким задачам можно отнести идентификацию композиций природных и синтетических анионных поверхностно–активных веществ (АПАВ) в моющих средствах. Для решения этой задачи нами предложено проводить идентификацию смесей АПАВ, используя совокупность интегральных аналитических сигналов, полученных методами ВЭЖХ (с последовательным фотометрическим (λ: 190 и 225 нм.) – DAD и рефрактометрическим детектированием – RI), ТСХ и УФ – спектроскопии. Композиции АПАВ предварительно выделяли из изучаемых моющих средств с помощью твёрдофазной экстракции.

Выбраны следующие совокупности аналитических сигналов, позволяющие идентифицировать АПАВ:

1. При использовании метода ВЭЖХ (DAD – RI): отношения площадей хроматографических пиков: $S_{RI}/S_{DAD\ 190\ нм}$; $S_{RI}/S_{DAD\ 225\ нм}$; $S_{DAD\ 225\ нм}/S_{DAD\ 190\ нм}$
2. При использовании ТСХ: величины хроматографической подвижности (Rf)
3. При использовании УФ – спектроскопии: отношение оптических плотностей при λ=195 и 225 нм.

По данной схеме исследовали образцы АПАВ, наиболее часто используемых в производстве косметики известных фирм: этоксилированные сульфаты жирных спиртов, линейные алкилбензосульфонаты, олефин сульфонаты, вторичные алкансульфонаты, сульфаты жирных спиртов. .В результате проведенного исследования сделаны следующие выводы: сочетание методов ТСХ и УФ–спектроскопии позволяет провести однозначную идентификацию индивидуальных видов АПАВ; идентификация АПАВ в моющих средствах однозначно можно провести, применяя методы ТСХ и ВЭЖХ. Установлено, что разные производители используют характерные для их моющих средств композиции АПАВ.

16С19

СОВМЕСТНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ, ОТНОШЕНИЯ СИГНАЛОВ ПИД/ФИД И МАСС-СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОННОГО УДАРА И ХИМИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИИ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ КОМПОНЕНТОВ СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ

Д.А. Чепелянский, И.Н. Глазков, Д.Ю. Полухин, И.А. Ревельский

Химический факультет МГУ им.М.В Ломоносов 119899, Россия, Москва, Ленинские горы chepelyansky@environment.chem.msu.ru

В случае ГХ анализа сложных многокомпонентных смесей для достоверной идентификации недостаточно использование только индексов удерживания. Использование отношения сигналов селективного и неселективного детекторов позволяет повысить достоверность идентификации, но требует использования стандартных образцов, либо базы данных по приведенным отношениям сигналов. Однако стандартные образцы сложных смесей зачастую не существуют или неприменимы. Следовательно, необходим комплексный подход, позволяющий получить информацию о составе смеси с помощью нескольких разных детекторов при минимальном увеличении времени и усложнении анализа и сохранении стандартизированных условий разделения.

Для исследования состава сложных смесей углеводородов нами предложена система, позволяющая одновременно регистрировать элюируемые компоненты пламенно-ионизационным, фотоионизационным детекторами и квадрупольным масс-спектрометром в раз-

личных режимах ионизации. При этом получаемые данные привязаны к конкретным условиям разделения и реальному времени, что облегчает обработку и сопоставление данных.

Разработанная система деления потока с компенсацией вакуума на выходе капиллярной колонки, соединенная с источником ионов, позволяет получать данные о временах удерживания, отношении сигналов ПИД/ФИД, масс-спектре компонента, и оценке его содержания. Продемонстрирована возможность применения данной системы для определения качественного углеводородного состава на примере стандартных смесей углеводородов и образцов охарактеризованных бензинов. Проведена оценка содержания компонентов по сигналу ПИД в соответствие с методами ASTM. Полученные данные позволяют в большинстве случаев определить класс и молекулярную массу компонентов, а зачастую и провести идентификацию конкретного соединения.

16C20

ВЭЖХ И УФ-СПЕКТРОСКОПИЯ ОЛИГОНУКЛЕОТИДОВ

А.В. Кононова

Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск-90, Пирогова, 2; kononov_alexej@gorodok.net

Олигонуклеотиды - короткие фрагменты нуклеиновых кислот - широко используются в молекулярной биологии и генной инженерии. В настоящее время олигонуклеотиды синтезируются с помощью автоматических синтезаторов, благодаря чему они относительно дёшевы и доступны. Необходимость контроля качества олигонуклеотидов ставит перед аналитической химией целый ряд задач: контроль полноты снятия защитных группировок на отдельных стадиях синтеза и в конечном продукте; определение присутствия химически модифицированных в ходе синтеза азотистых оснований олигомера; подтверждение состава полученного олигонуклеотида; определение содержания основного вещества.

В настоящей работе для решения указанных задач предложен комплексный метод анализа, сочетающий УФ-спектроскопию и обращённо-фазную ион-парную высокоэффективную жидкостную хроматографию (ОФ ИП ВЭЖХ).

Для коротких олигонуклеотидов (до 10 нуклеозидов) рассчитывали УФ-спектры. Было показано, что добавление (замена) одного нуклеотида в исходной последовательности олигонуклеотида приводит к изменению спектра, которое надежно регистрируется спектрофотометрически, что позволяет делать заключения о составе синтезируемого олигонуклеотида. Однако, данный подход можно использовать только для химически чистого вещества. Проблема получения чистого олигонуклеотида решается с помощью ВЭЖХ - раствор, соответствующий гомогенному пику на хроматограмме, является, по сути, раствором чистого вещества.

В работе для достижения наибольшей эффективности при разделении олигонуклеотидов с помощью ОФ ИП ВЭЖХ параметры ВЭЖХ-анализа были оптимизированы. Был выбран, в частности, оптимальный ион-парный агент из ряда алкиламинов с заместителями различной гидрофобности.

Предложенная комплексная аналитическая процедура легко осуществима на хроматографах со спектрофотометрическим детектированием, примером которых является хроматограф "Милихром А-02".

16C21

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМОЛИНЗОВОГО ДЕТЕКТОРА ДЛЯ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

С.Н. Бендрышева[1], Н.Ю. Рагозина[1,2,3], В. Фаубель[2], У. Пюэль[3], М.А. Проскурнин[1]

1. МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119992 ГСП-2, Ленинские Горы, дом 1, строение 3, michael@analyt.chem.msu.ru

2. Исследовательский центр Карлсруэ, Карлсруэ, Германия

3. Марбургский университет, Марбург, Германия

Термолинзовая спектрометрия является одним из наиболее чувствительных оптических методов молекулярной спектроскопии поглощения и все более широко используется как высокочувствительный фотометрический детектор в сочетании с различными методами разделения и концентрирования.

Изучены чувствительность, воспроизводимость и диапазоны определяемых содержаний для основных методов фототермического (термооптического) детектирования в ВЭЖХ и КЗЭ — спектроскопии фототермического отклонения, термолинзовой спектро-

метрии, фототермической рефрактометрии. Параметрами сравнения являлись геометрия оптической схемы, частота прерывателя, параметры фотодетектора, природа и состав подвижной фазы. Определены основные параметры термооптического эффекта в потоке для «макро»- (размер элемента > 10 мкм) и микро-условий.

Влияние скорости потока в капилляре на амплитуду ТЛ-сигнала изучено в диапазоне 0–200 мм/мин. Кривая имеет хорошо выраженный максимум, положение которого сдвигается в сторону больших скоростей потока при увеличении частоты прерывателя. Предложена теоретическая модель, учитывающая отвод тепла за счет постоянного потока жидкости в капилляре и рост эффективной теплопроводности. Экспериментальные зависимости термолинзового сигнала от скорости потока и частоты прерывателя находятся в хорошем соответствии с теоретическими расчетами.

В оптимальных условиях (325 нм) проведены определения модельных смесей (2-, 3- и 4-нитрофенолы). Пределы обнаружения (S/N = 3) находятся в диапазоне 10^{-7}–10^{-6} М, что на полтора порядка превышает чувствительность традиционного УФ-детектира на той же длине волны в идентичных условиях разделения.

16C22

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В КРИМИНАЛИСТИКЕ ПРИ АНАЛИЗЕ ВЗРЫВЧАТЫХ, НАРКОТИЧЕСКИХ И ПСИХОТРОПНЫХ ВЕЩЕСТВ

Н.В. Комарова*, В.Н. Будников**, А.А. Король***

** НПФ АП «Люмэкс», 195008, Санкт-Петербург, Московский пр., 19, knv@lumex.ru*

*** Центральная Средне-Волжская лаборатория судебной экспертизы Министерства юстиции, Казань*

**** Главное управление Госнаркоконтроля РФ по Краснодарскому краю, экспертно-криминалистическая лаборатория, Краснодар*

Метод капиллярного электрофореза был успешно применен нами для решения ряда важных задач в борьбе с терроризмом: экспресс-анализа причин взрывов, определения и идентификации типа используемого взрывчатого вещества. При этом образцами для анализа являлись индивидуальные ВВ (тротил, гексоген) и взрывчатые смеси, а также объекты с места взрыва (осколки гранат, пробы грунта). Режим мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ) с додецилсульфатом натрия в качестве мицеллообразователя позволил разделить смесь 6-ти ВВ (октоген, N-диэтанол-N-нитроаминдинитрат, гексоген, тротил, терил, 2,4-динитротолуол) менее чем за 15 минут. Чувствительность прямого УФ-детектирования (254 нм) оказалась достаточной в большинстве проведенных исследованиях, тем не менее, анализ следовых содержаний ВВ был возможен только после предварительного концентрирования с использованием твердофазной экстракции.

При анализе наркотиков капиллярный электрофорез может быть использован как на этапе скрининга, так и в подтверждающем анализе. Одной из важнейших задач при контроле за незаконным оборотом наркотиков является анализ изъятого материала на предмет содержания в нем наркотического вещества (идентификация) с последующим количественным определением, а также установление единства источника происхождения наркотиков. Найдены и оптимизированы условия МЭКХ-разделения опиатов (анализ изъятого опия-сырца на морфин, кодеин, тебаин), а также амфетаминов и каннабиноидов (марихуана, гашиш).

Все исследования проводили на системе капиллярного электрофореза Капель-105 (НПФ АП «Люмэкс», Санкт-Петербург).

16C23

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА БУФЕРНОГО РАСТВОРА НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ТЕРМОЛИНЗОВОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ В КАПИЛЛЯРНОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗЕ

С.Н. Бендрышева[1], В. Фаубель[2], У. Пюэль[3], М.А. Проскурнин[1]

1. МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119992 ГСП-2, Ленинские Горы, дом 1, строение 3, michael@analyt.chem.msu.ru

2. Исследовательский центр Карлсруэ, Карлсруэ, Германия

3. Марбургский университет, Марбург, Германия

Термолинзовое детектирование обеспечивает существенное увеличение чувствительности по сравнению с традиционным УФ-детекти-

рованием. Основные процессы, протекающие при формировании термолинзы (теплоперенос и формирование температурного профиля показателя преломления), непосредственно связаны с термооптическими характеристиками среды (теплопроводность, теплоемкость, температурный градиент показателя преломления). Таким образом, за счет изменения термооптических характеристик раствора появляется возможность влиять на процесс образования термолинзы, и, как следствие, контролировать величину сигнала. В случае капиллярного электрофореза представляется интересным изучить влияние состава буферного раствора на чувствительность термолинзового детектирования.

Изучено влияние некоторых растворителей на чувствительность термолинзовых измерений в капиллярном электрофорезе. Смеси вода-ацетонитрил и вода-метанол выбраны как наиболее часто используемые в капиллярном электрофорезе с одной стороны, так и как обладающие более предпочтительными по сравнению с водой термооптическими характеристиками. Получены данные о влиянии органического растворителя на величину сигнала. Относительное увеличение чувствительности в случае водно-ацетонитрильной смеси (70%) составляет порядок, в случае водно-метанольной смеси – полпорядка по сравнению с водными буферными растворами. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретическими расчетами.

В рассмотренных условиях получены пределы обнаружения ряда органических соединений (производные фенола и анилина) на уровне 10^{-8}–10^{-7} М.

16C24

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИ ОПОСРЕДОВАННЫЙ МИКРОАНАЛИЗ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ

Е.И. Моросанова, С.В. Фомина, Ю.А. Золотов

МГУ им М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119992, Москва, Ленинские горы,
e_morosanova@mtu-net.ru

Цель настоящей работы заключалась в изучении возможности определения фенольных соединений в варианте электрофоретически опосредованного микроанализа (ЭОМА). ЭОМА – это способ осу-ществления капиллярного электрофореза, при котором проба и реагент водятся электрокинетически с одного конца заполненного электролитом капилляра, сначала более "медленный", затем - более "быстрый". Более "быстрый" реактант догоняет "медленный" и проходит сквозь него, вступая в химическую реакцию, продукт взаи-модействия детектируется.

Работу проводили с помощью системы для капиллярного электрофореза "Капель – 103 РЕ" со спектрофотометрическим детек-тором (ООО "Люмекс", Россия) в немодифицированном кварцевом капилляре длиной 60 см с внутренним диаметром 75 мкм. Управление работой системы, сбор и обработку данных осуществляли с по-мощью программного обеспечения "Мультихром" (ООО "Амперсенд", Россия).

Определение фенолов основано на их азосочетании с фторбо-ратом 4-нитрофенилдиазония. Изучено электрофоретическое поведение этого катиона диазония, фенола, 4-хлор-, 4-бромфенола, 2,4-ди-хлорфенола, 2,4,6-трихлорфенола, пентахлорфенола, 3-аминофенола, 4-нитрофенола, 2,4-динитрофенола, резорцина, пирогаллола и пиро-катехина в зависимости от pH и концентрации ведущего электролита. Исследованы возможности двух способов осуществления ЭОМА: последовательное инжектирование фенола и катиона диазония в капилляр, заполненный буферным раствором, и инжектирование фенола в капилляр, заполненный раствором катиона диазония в буфер-ном растворе. Лучшие результаты были получены при реализации второго способа. На основании исследования влияния времени ввода реактантов и концентрации катиона диазония на интенсивность аналитического сигнала разработаны методики определения $3\cdot10^{-7}$ - $5\cdot10^{-4}$ М резорцина и $5\cdot10^{-6}$ - $1\cdot10^{-4}$ М 3-аминофенола на фоне других фенольных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке НАТО, программа "Наука для мира", проект SfP 974373.

16С25

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ВЫСОКОЧИСТЫХ ВОДНЫХ СРЕДАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

И.С. Воробьева, В.С. Гурский

ФГУП НИТИ им. А.П. Александрова, г. Сосновый Бор, gursky@sbor.net

Содержание общего органического углерода (ООУ) адекватно отражает загрязненность высокочистой воды органическими примесями. Наиболее распространенные способы его определения характеризуются двухстадийностью процесса – переведение органических соединений в простую молекулярную форму (углекислый газ) с его последующим ИК-детектированием. Существующие в настоящее время анализаторы ООУ, как правило, достаточно сложны и дороги, либо недостаточно чувствительны.

В настоящей работе предложен метод определения общего органического углерода в высокочистых водных средах. Метод заключается в ион-эксклюзионном определении растворенного в воде углекислого газа, образующемся в условиях полного разложения растворенных органических примесей при жестком УФ-окислении пробы на поверхности диоксида титана.

Процесс УФ-окисления осуществлялся в проточной кварцевой кювете объемом 0,5 мл в режиме остановки потока пробы. В ячейку впаяны титановые стержни, покрытые диоксидом титана. По окончании окисления проба насосом подается в петлю хроматографа с последующим ион-эксклюзионным определением растворенного углекислого газа.

Исследованы и выбраны оптимальные условия полного окисления до углекислого газа растворенных органических соединений при их содержании до 1 мг/л в пересчете на ООУ. Разработана методика ион-эксклюзионного определения растворенного углекислого газа с кондуктометрическим детектированием с пределом определения 5 мкг/л в пересчете на ООУ.

Для реализации метода разработана приставка к ионному хроматографу, включающая насос для подачи пробы, проточную кварцевую кювету с источником жесткого УФ-излучения, кран-переключатель потоков.

16С26

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ МИКРОЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

М.С. Пискунова*, Г.М. Сергеев**

** Нижегородская государственная медицинская академия, 603005, Нижний Новгород, пл. Минина, д.10/1. Pimar@mail.nnov.ru*

*** Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.*

При производстве компонентов электронной техники, в том числе медицинского назначения, используется ряд органических растворителей, в которых концентрация электропроводящих частиц должна быть минимальной. Поэтому данные о молекулярных и ионизированных формах примесей электролитов представляют практический интерес и могут служить основой для оптимального выбора того или иного растворителя. Однако существующие стандарты регламентируют лишь общую концентрацию примесей кислот и не содержат сведений об их природе.

Для решения поставленной задачи предлагается использовать ионную хроматографию (с предварительной заменой органической матрицы на водную), которая позволяет оценить суммарный вклад молекулярных и ионных составляющих примесей электролитов. Нижняя граница определяемых содержаний ($C_н$) составляет: для карбоновых кислот (HCOOH – $C_7H_{15}COOH$) – $4\cdot10^{-8}$ – $5\cdot10^{-6}$ г/л; хлоридов, нитратов и карбонатов – $3\cdot10^{-6}$ и $1\cdot10^{-5}$ г/л соответственно. Результаты проточно-инжекционного анализа свидетельствуют о концентрации диссоциированных форм кислотных примесей в органических растворителях. Величины $C_н$: для слабых протолитов (pK 10-14) – $(0,5\text{-}2)\cdot10^{-4}$ г/л; протолитов средней силы ($0\le pK\le4,5$) и сильных соответственно $(1\text{-}5)\cdot10^{-4}$ и $(0,5\text{-}1)\cdot10^{-3}$ г/л. Проточные методы анализа реализованы в единой блочной схеме жидкостного хроматографа «Цвет-3006» с кондуктометрическим детектором.

Впервые получены, систематизированы и обобщены данные вещественного анализа 50-ти органических растворителей промышленного синтеза различных классов (спирты,

эфиры, кетоны квалификации ч.д. а., х.ч. и ос.ч.).

Результаты выполненных исследований позволяют повысить качество существующих технологий и уровень долговременной надежности микроэлектронной аппаратуры различного назначения.

16C27

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ АЗОТ- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПЕСТИЦИДОВ В ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ

Н.Л. Меркулова**, Е.Н. Шаповалова**, Я.И. Яшин**, А.Я. Яшин**, О.А. Шпигун*

** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Ленинские горы, МГУ, д.1, стр.3 shapovalova@analyt.chem.msu.ru*
*** ОАО НПО «Химавтоматика», г.Москва*

Широкое использование пестицидов в сельском хозяйстве требует контроля содержания токсикантов и продуктов их деградации в объектах окружающей среды. В последнее время для решения этой задачи все шире используется высокоэффективная жидкостная хроматография. Высокая токсичность и негативное воздействие даже следовых количеств пестицидов делает необходимым их определение на уровне предельно низких концентраций. Данная проблема может быть решена с помощью концентрирования, либо с использованием высокочувствительных способов детектирования, среди которых все больший интерес представляет амперометрическое детектирование.

В настоящей работе исследовано электрохимическое поведение ряда серо- и азотсодержащих пестицидов. В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный, никелевый, золотой электроды. Исследования проведили для двух типов измерительной ячейки: плоская тонкослойная гидродинамическая система и система «стенка-сопло». Характеристики амперометрического детектирования пестицидов изучали в постояннноточковом и импульсном режимах. Подобраны оптимальные значения потенциалов детектирования и диапазона рабочих потенциалов в импульсном варианте. Изучено влияние состава элюента на аналитический сигнал. На примере тирама проведено сравнение чувствительности и воспроизводимости определения для разных типов измерительных ячеек.

Для азотосодержащих пестицидов (сульфонилмочевины, линурон) исследовано влияние структуры соединений на их электрохимическое поведение.

Проведено сравнение пределов обнаружения амперометрического и спектрофотометрического детектирования. Установлено, что использование амперометрического детектора позволяет снизить предел обнаружения на два порядка.

16C28

β-ЦИКЛОДЕКСТРИН И КРАУН-ЭФИРЫ КАК КОМПОНЕНТЫ НЕПОДВИЖНЫХ ЖИДКИХ ФАЗ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

А.А. Макаров, Л.А. Карцова, А.М. Попова

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет, 198504, Санкт-Петербург, Университетский пр., 26, andremc@yandex.ru

Использование β-циклодекстрина (β-ЦД) в качестве компонента хроматографической фазы позволяет увеличить селективность разделения сложных смесей за счет возможного включения аналитов в полость циклодекстрина и стабилизации образующихся ассоциатов взаимодействием гидроксильных групп ЦД с функциональными группами включенного компонента. Являясь хиральным агентом, β-ЦД способствует также разделению энантиомеров. Однако использование индивидуального β-ЦД ни в газо-адсорбционном, ни в газо-жидкостном режиме невозможно. Введение β-ЦД в пленку неполярной или полярной неподвижной фазы позволяет обеспечить проявление возможных комплексообразующих свойств циклодекстрина с аналитами.

Обсуждаются сравнительные характеристики неподвижных фаз для газовой хроматографии, содержащих β-ЦД, помещенный в пленку полярной (ПЭГ) или неполярной (Апиезон L) жидкой фазы; а также неподвижных жидких фаз на основе краун-эфиров (дибензо-24-краун-8 и дибензо-30-краун-10). Сопоставление фаз проводили по системе Мак-Рейнольдса, некоторых – по сольватационной модели (Abraham, 1999).

Показано, что модификация хроматографических фаз, содержащих фуллерен, макроциклами с гидрофильной (ДБ-24-К-8, ДБ-30-

К-10) и гидрофобной полостью (β-циклодекстрин) приводит к увеличению селективности при разделении смесей полярных и неполярных аналитов, к расширению рабочего температурного диапазона модифицированных сорбентов по сравнению с немодифицированными.

Рассчитанные по методу Бенеши-Гильдебранда константы комплексообразования позволяют обсудить специфические и неспецифические взаимодействия β-ЦД–аналит, а также возможность образования комплексов по типу «гость» – «хозяин» в системе C_{60}–β-ЦД.

Секция 17.
Тест-средства

Устные доклады

17У1

БИОТЕСТИРОВАНИЕ КАК ОБОБЩЕННЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ КАЧЕСТВА ВОД

Ю.М. Дедков*, Е.Г. Котляр**

**Московский государственный областной университет,Москва,Москва, 107005, ул. Радио, д.10а, j13021936@yandex.ru*

***Астраханский государственный университет. 414056, Астрахань, ул. Татищева, 20а, loktionova@astranet.ru.*

Специфика анализа вод связана с многокомпонентностью их состава, низким содержанием определяемых веществ и необходимостью многовариантной оценки качества, диктуемой многовариантностью использования вод. Все эти аспекты делают аналитику воды специфической отраслью аналитической химии, существенной частью которой является определение так называемых обобщенных показателей качества.

Под обобщенным показателем качества воды понимают количественную характеристику ее свойства, важного для практического применения и обусловленного совместным влиянием компонентов воды. С помощью этих показателей оценивают, например, массу неорганических веществ (жесткость, прокаленный остаток), массу органических веществ (растворенный органический углерод), буферную емкость водной системы (кислотность, щелочность), окисляемость компонентов (БПК, ХПК, ОПК). Одним из важнейших обобщенных показателей является суммарная токсичность компонентов воды на разных участках трофической цепи, определяемая с помощью биотестирования.

В настоящее время насчитывается более 100 тест-объектов и интерпретация результатов сильно затруднена. Сравнение результатов биотестирования на различных тест-объектах почти невозможно. Биофизические, биохимические, физиологические, патоморфологические показатели трудно сравнивать как друг с другом, так и с реакциями природных организмов в реальных условиях разных водоемов. Поэтому не всегда удается получить достоверную информацию об исследуемом объекте, используя только один тест-организм. Также невозможно учесть синергизм или антагонизм действия многих веществ при тестировании природных и сточных вод на одном тест-объекте. Поэтому наиболее актуальным направлением в биотестировании является оценка качества воды с применением пищевой цепи, включающей несколько тест-организмов: бактерии, микроводоросли, беспозвоночные (инфузории, дафнии), рыбы. Многие из этих биотестов перспективны для широкого использования благодаря возможности автоматизации снятия результата, экспрессности анализа и сведения к минимуму субъективных ошибок наблюдателей.

Излагаются результаты применения биотестирования для исследования гидросферы Астраханской области.

17У2

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКТИВНЫХ ПОЛОСОК ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПОДЛИННОСТИ МИНЕРАЛЬНОЙ ВОДЫ И АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ

Р.С. Рыков, Г.А. Калабин, А.С. Дюринский, С.В. Рыков

Институт биохимической фивики РАН, 117991г.Москва,ул.Косыгина -4,ZAO-Formika@yandex.ru

Одним из самых быстрых, экономичных и пригодных для массового контроля водных растворов, сточных вод, питьевой воды, минеральной воды, спиртоводочной продукции и т.д. является метод экспресс-контроля с помощью реактивных индикаторных полосок (РИП), бумаг, трубок. Нами проведены поисковые работы по определению принципов качественного и полуколичественного экспресс-контроля спиртов и водно-спиртовых растворов. На основе стандартной фильтровальной бумаги и 4-х красителей (красный – псевдогиперицин, зелёный - бриллиантовая зелень, синий – автоцианидин, чёрный /фиолетовый - штемпельная краска ТУ- 6-00-06916705-19-94) нами разработаны и испытаны РИП для диагностики состава спиртов, спиртовых и спиртоводных растворов. РИП предназначены для качественного экспресс-контроля спиртовых композиций и представляют собой специально обработанные бумажные полоски с нанесёнными на них в определённой последовательности активными цветными индикаторными рисками (ЦИР). Край полоски без цветных рисок опускается

на 10 минут в испытуемый раствор, а затем после " подсушивания " рисунок на РИП сравнивается с рисунком от эталонных образцов. Длина цветовой дорожки и распределение красителя по ней индивидуальны для каждого раствора и определяются характером раствора и примесями. Температура окружающей среды при проведении контроля 295-300 К. При температуре 280-290 К, время индикации следует увеличить до 20 мин. Оценку содержания спирта в спиртоводном растворе можно проводить по формуле: $N = 100C/\alpha$, где N - процент спирта в смеси, α- длина цветовой дорожки от чёрной ЦИР в дистиллированной воде. С - длина цветовой дорожки от чёрной ЦИР в спиртоводном растворе. Разбраковка этанола и метанола, а также растворов метанола в этаноле и воде (более 30%) возможна практически однозначно. В стандартных условиях вероятность правильной диагностики идентичности образцов АП, минеральной и питьевой воды 0,85 и выше.

17У3

СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНЕЦИЯ(VII) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛОКНИСТЫХ «НАПОЛНЕННЫХ» СОРБЕНТОВ

Н.Н. Попова, Ю.В. Воронин, И.Г. Тананаев, Г.В. Мясоедова, Б.Ф. Мясоедов

Институт физической химии Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31, tananaev@geokhi.ru

Технеций является одним из особо опасных долгоживущих радионуклидов, что обусловлено склонностью анионных форм TcO_4 к миграции и накоплению в природных средах. В связи с этим разработка экспрессных и простых методов определения технеция актуальна. В последнее время для определения ряда ионов широко используются тест-методы, основанные на образовании их окрашенных комплексов с реагентами. Для повышения чувствительности тест-методов определяемые ионы предварительно концентрируют. Для этого цели весьма эффективными являются волокнистые «наполненные» сорбенты.

В работе для концентрирования технеция выбраны эффективные волокнистые «наполненные» сорбенты ПОЛИОРГС-17-н и АВ-17-н для концентрирования Tc(VII) из водных сред и определены оптимальные условия его извлечения. Выбраны реагенты и условия обнаружения технеция на сорбенте после концентрирования: наибольшей чувствительностью обладают способы обнаружения Tc(IV) с использованием роданид-ионов и тиомочевины. На этой основе разработан сорбционно-спектроскопический метод определения технеция в водных растворах, в том числе в техногенных отходах радиохимических производств, с пределом обнаружения $<10^{-5}$М. Для этого вначале технеций концентрируют из водных сред волокнистыми «наполненными» сорбентами. Концентрирование выполняется пропусканием анализируемого раствора через диски «наполненных сорбентов». Затем проводят фотометрическое определение технеция непосредственно на диске после восстановления элемента до Tc(IV) и добавления роданида калия или тиомочевины. Содержание технеция определяют по спектрам диффузного отражения окрашенных комплексов технеция. Показана возможность определения технеция разработанным методом в сложных по составу растворах, в том числе в растворах, моделирующих воду оз. Карачай близ ФГУП «ПО ”Маяк”».

СТЕНДОВЫЕ СООБЩЕНИЯ

17С4

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЬЮТЕРНОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ БУМАЖНЫХ ТЕСТ-СРЕДСТВ

И.В. Мызникова, К.Г. Петрович, Р.К. Чернова

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская 83, химический факультет, ChernovaRK@info.sgu.ru, MyznikovaIV@chem.sgu.ru

Разработка тест-средств на основе сорбентов с иммобилизованными реагентами для определения различных неорганических и органических соединений - одно из актуальных направлений аналитической химии. Концентрацию веществ определяют визуально по интенсивности окраски при сравнении со стандартной цветовой шкалой, с помощью спектроскопии диффузного отражения, твер-

дофазной спектрофотометрии, а также сканер-технологии.

Показана возможность оценки интенсивности окраски бумажных тест-средств с применением сканера фирмы «Mystek 1200 P» совместно с программой Photoshop 7,0. Параметры сканирования: яркость - 0, контрастность - 0, гамма - 1,4. Все измерения проводились в 24 битном цвете. Определяли параметры цвета R, G, B; S (насыщенность цвета, %), K (градации серого, %).

Построены градуировочные зависимости в координатах: яркость (R, G, B), S, K - концентрация вещества; выбран оптимальный канал для каждой тест-методики; приведены уравнения и коэффициенты корреляции; изучено изменение параметров цвета во времени.

Этот способ концентрации апробирован при разработке бумажных тест-средств на основе иммобилизованных солей диазония (тетрафторбората 4-сульфофенил-диазония, терафторбората 4-хлорфенил-диазония), ароматических альдегидов (п-диметиламино-коричного альдегида, п-диметиламинобензальдегида), нингидрина для определения ароматических аминов, α - аминокислот, некоторых лекарственных препаратов.

Показано, что при применении сканер-технологии по сравнению с визуальным контролем возможно понижение нижних границ определяемых содержаний, увеличение контрастности реакций, регистрирование численных значений полученных результатов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 04-03-33077.

17С5

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ В КАЧЕСТВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ХРОМОФОРНЫХ РЕАГЕНТОВ В СПЕКТРОСКОПИИ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ И ТЕСТ-МЕТОДАХ АНАЛИЗА

В.В. Апяри, С.Г. Дмитриенко, Л.Н. Пяткова

Московский государственный университета им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119992, Москва, Ленинские Горы, dmitrienko@analyt.chem.msu.ru

Пенополиуретаны (ППУ) предложены в качестве реагентов для получения полимерных дизо- и азосоединений, которые можно использовать в аналитических целях. В основу определения ароматических аминов положена реакция азосочетания этих соединений с диазотированным ППУ, протекающая с образованием интенсивно окрашенных полимерных азосоединений.

Обоснована принципиальная возможность применения полимерного азосоединения – продукта взаимодействия диазотированного ППУ и 1-нафтиламина, для определения свободного активного хлора Показано, что при контакте полимерного азосоединения с водными растворами активного хлора наблюдается изменение окраски полимера от красной до желто-коричневой.

ППУ предложен в качестве твердого полимерного реагента для определения нитрит-ионов. В основу определения положена реакция диазотирования концевых толуидиновых групп ППУ нитрит-ионами в кислой среде с последующим сочетанием полимерного катиона с различными азосоставляющими (1-нафтиламином, 2,3-диаминонафталином, риванолом, 8-оксихинолином, 1- и 2-нафтолами). Показано, что чувствительность сорбционно-фотометрического определения нитрит-ионов с применением реакции диазотирования и последующего азосочетания на порядок выше, чем при использовании только реакции диазотирования.

Наличие линейной зависимости между функцией Кубелки-Мунка окрашенных продуктов и концентрацией вступающих во взаимодействие веществ позволяет рекомендовать химически модифицированные ППУ в качестве полимерных хромогенных реагентов для спектроскопии диффузного отражения и тест-методов. Обсуждены преимущества полимерных диазо- и азосоединений в качестве твердых реагентов по сравнению с мономерными аналогами. Приведены метрологические характеристики методик и примеры определения перечисленных аналитов в различных объектах.

17С6

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО БРОМПИРОГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ В ВОДАХ

Х.А. Мирзаева, М.С. Ахмедова, К.С. Рустамова

Дагестанский государственный университет, Россия, Дагестан, Махачкала, М. Гаджиева 43[а], analitik@mail.dgu.ru

В связи с расширением использования поверхностно-активных веществ в самых различных сферах актуальна разработка методов контроля их содержания в объектах окружающей среды. В последние годы для этих целей эффективно используются пенополиуретановые сорбенты (ППУ). Благодаря своим специфическим свойствам они сорбируют значительные количества неорганических и органических веществ, что дает возможность модифицировать полимеры, улучшая их сорбционные свойства.

Цель настоящей работы состояла в изучении условий модификации ППУ на основе простых эфиров кислотным хелатообразующим реагентом бромпирогаллоловым красным (БПК), а также взаимодействие цетилпиридиния (ЦП) с иммобилизованным БПК и определение ЦП в водах.

Максимальная сорбция БПК наблюдается в кислой среде, а при pH>6 БПК практически не сорбируется. Выбраны оптимальные условия применения модифицированного сорбента ППУ-БПК для извлечения, концентрирования и определения ЦП в статическом режиме. Установлено, что максимальное извлечение ЦП наблюдается при соотношении БПК:ЦП = 1:2, при pH 4 и 49-60 минутном контакте сорбент-сорбат. Окрашенный в синий цвет ионный ассоциат БПК-ЦП образуется непосредственно в фазе сорбента. Степень извлечения ЦП 96-97 %. Изучено влияние фоновых электролитов на аналитические свойства системы ППУ-БПК-ЦП. Обнаружено значительное улучшение удерживания БПК и ЦП матрицей полимера в присутствии KCl и H_3BO_3.

Полученные результаты позволяют рекомендовать ППУ, модифицированный БПК, для качественного обнаружения и количественного определения ЦП тест-методом. Тест-фаза устойчива и может быть проанализирована с применением спектроскопии диффузного отражения или методом фотометрии после десорбции. Методика апробирована в анализе реальных образцах сточных вод.

17С7

БИОИНДИКАЦИЯ КАЧЕСТВА ВОД НИЖНЕЙ ВОЛГИ

Б.М. Насибулина*, Ю.М. Дедков**

**Астраханский государственный университет. Астрахань, ул. Шаумяна, д.1а.*

***Московский государственный областной университет, Москва, 107005, ул. Радио, д.10а, j13021936@yandex.ru*

Биологическое равновесие водных биогеоценозов поддерживается многочисленными подвижными связями организмов между собой и с окружающей косной материей. При внешнем воздействии это равновесие нарушается, что отражается на видовом составе биогеоценозов. Изменения возникают даже при достаточно низких концентрациях поллютантов. Часто для их выявления используют биологические методы контроля, позволяющие фиксировать даже разовые и несистематические загрязнения и их последствия. Один из них – биоиндикация - дает быструю и достаточно надежную информацию о состоянии гидробиоценозов в момент выполнения исследования. Использование методов биоиндикации позволяет получить отклик водных биоценозов на антропогенное воздействие, формирующийся за определенный, достаточно длительный промежуток времени.

Основными подсистемами водных экологических систем являются зообентос, фитопланктон, зоопланктон и макрофиты, обладающие разной реакцией на воздействие поллютантов. Биологические последствия загрязнения могут быть исследованы с помощью любой из этих групп. В системе мониторинга обычно внимание сосредотачивают лишь на некоторой части гидроценоза, структура и функционирование которой отражают особенности состояния всей биоты. Весьма перспективны в этом отношении сообщества донных организмов.

В донных осадках накапливается и трансформируется большая часть загрязняющих веществ; бентос отражает как бы усредненную, интегральную реакцию биоты на за-

грязнение, меньше зависит от сиюминутного состояния. Зообентос отличается повсеместной встречаемостью, высокой численностью, относительно крупными размерами, удобствами сбора и обработки. Видовой состав и количественное развитие биогидроценозов бентосных организмов служат объективным показателем загрязнения грунта и придонного слоя воды. Изменения качества воды наиболее полно отражаются вызываемыми ими изменениями в структуре бентического сообщества.

Проведена оценка качества воды по организмам зообентоса. Установлено, что в бентическом сообществе за 1989 -2002 г.г. преобладающими являлись олигохеты, моллюски, ракообразные Их соотношение постоянно менялось. Ядро донных ценозов исследуемых районов составляли одни и те же виды, имеющие в разных водоемах различную представленность и структурно-функци-ональные характеристики. Величина биотического индекса равнялась 6-7 единицам. Сравнение качества воды водоемов по сезонам показало, что весной исследуемые воды водотоков по видовому составу ценозов и индексу загрязнения характеризуются, как сильнозагрязненные. В летний и осенний периоды воды характеризовались как «умеренно загрязненные».

17C8

АНАЛИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ НА СОДЕРЖАНИЕ РЕНИЯ В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ

Л.В. Борисова, В.В. Ермаков, В.А. Рябухин

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991 Москва ,ул.Косыгина 19, ldmitr@geokhi.ru

Вследствие низкого содержания рения в земной коре (кларк 10^{-7} %) и важного значения этого элемента в современной технике проблема поиска новых, в том числе нетрадиционных, источников его сырья остается актуальной. Нами показано, что содержание рения в растениях явно коррелирует с наличием или отсутствием мест рениевых минерализаций и может служить биогеохимическим индикатором при поиске рениевых локализаций.

В целях экспериментальной регистрации полей рениевых аномалий по анализу травяного покрова были разработаны методы определения рения в свежей зеленой массе растений , пригодные для выполнения анализа в полевых условиях.

Использование модельных систем,содержащих ^{186}Re , позволило разработать и оптимизировать ряд способов извлечения рения из растительной массы . Показано, что при обработке образцов этанолом извлекается до 97 % рения ; при растирании их с 0.15 % водным раствором КС1 - до 90 %. Этанольные экстракты обрабатывались смесью $CHCl_3$ и H_2O (2:1:2) , после чего определение рения в водно-этанольной фазе осуществляли каталитическими тест-методами с сульфонитразо Р или с диметилдитиооксамидом [1] . Для определения рения в водном растворе КС1 полученную взвесь фильтровали через сендвич из дисков фильтровальной бумаги и полиакрилнитрильного волокна, наполненного анионитом АВ-17 (ПАН-АВ-17) . Содержание рения, сконцентрированного на диске, определяли по интенсивности окраски его комплексов в соответствие с методикой [2] визуальным способом с использованием цветной тест-шкалы. Погрешность методов составляет 50 % .

1.Борисова Л.В. ,Демин Ю.В. ,Божков О.Д. // Цветные металлы. 1998.№10.С.84

2.Борисова Л.В. , Гатинская Н.Г. , Саввин С.Б. ,Рябухин В.А. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 2. С. 161.

Работа поддержана грантом РФФИ № 03-05-64547

17C9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ СОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ВИЗУАЛЬНОЙ И ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ РЕГИСТРАЦИЕЙ

Е.Н. Кирющенков, А.Э. Казаков, М.К. Беклемишев, И.Ф. Долманова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, 119992 ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ, Химический факультет, ek@analyt.chem.msu.ru

Каталитические методы, отличающиеся высокой чувствительностью, экспрессностью и простотой выполнения, применяются для создания тест-методик определения органических и неорганических соединений. Предметом данного исследования стала разработка тест-определения никеля(II) каталитическим методом.

С целью создания экспрессной тест-методики с визуальным контролем использовали хорошо изученную индикаторную реакцию окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина (ТМБ) периодатом. Ранее нами было показано, что никель(II) катализирует эту реакцию в присутствии диметилглиоксима (ДМГ), что позволило разработать методику определения до $1 \cdot 10^{-4}$ мкг/мл никеля в растворе. В данной работе предполагалось повысить селективность определения с помощью сорбционного концентрирования. В качестве носителей выбраны пластины для ТСХ на основе кремнезема "Сорбфил", модифицированные нековалентно иммобилизованным ДМГ. Выяснены оптимальные условия сорбции никеля на модифицированном кремнеземе.

Было найдено, что кремнезем мешает проявлению каталитического действия никеля в используемой реакции, что не позволило проводить ее непосредственно на сорбенте. В связи с этим предложен следующий вариант проведения определения: 1) сорбция никеля из анализируемого раствора на модифицированном носителе с последующей отмывкой от избытка маточного раствора (5 мин); 2) помещение носителя с сорбированным никелем в стакан, добавление растворов периодата и ТМБ с целью проведения индикаторной реакции в растворе, катализируемой находящимся на носителе комплексом никеля (1 мин); 3) измерение оптической плотности раствора или его сравнение с цветовой шкалой. Разработанная тест-методика позволяет определять наногаммовые количества никеля(II) с визуальной и инструментальной регистрацией скорости процесса. Методика использована для определения никеля в образцах водопроводной воды и почвы.

17С10

ОЦЕНКА ПРЕДЕЛА ОБНАРУЖЕНИЯ КОБАЛЬТА С 2-НИТРОЗО-1-НАФТОЛОМ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ТЕСТ-СИСТЕМ

Е.А. Решетняк, Н.А. Никитина,
А.В. Пантелеймонов, Ю.В. Холин

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, 61077 Украина, г. Харьков, пл. Свободы, 4. loginova@univer.kharkov.ua

В последнее время тестовые методы анализа все более уверенно внедряются в практику химического анализа. Они используются для быстрой полуколичественной оценки наличия контролируемого объекта в пробе. Диапазон определяемых концентраций тест-методик включает или близок к предельно допустимым концентрациям аналита. Ответ “ не обнаружен ” рассматривается как окончательный, позволяющий не проводить анализ в лаборатории. По этой причине необходим унифицированный и надежный подход к оценке таких важных метрологических характеристик тестового анализа, как предел обнаружения (c_{min}) и нижняя граница определяемых концентраций ($c_н$).

Для методик тестового анализа с визуальной индикацией сформулирован алгоритм оценки c_{min} и $c_н$. Выбор гипотез о соответствии распределения экспериментальных частот обнаружения аналита в области ненадежной реакции теоретическим законам распределения пределожено строить с использованием комплекса вычисленых критериев: χ^2, Колмогорова-Смирнова, коэффициентов асимметрии и эксцесса. Алгоритм предусматривает проверку достаточности объема эксперимента.

На примере тестового определения Co (II) в растворе, на пенополиуретане (ППУ), силикагеле, реагентной индикаторной бумаге (РИБ) оценены значения c_{min} и $c_н$. В основе изменения оранжевой окраски раствора или носителя на фиолетовую лежит реакция вытеснения никеля кобальтом из его комплекса с 2-нитрозо-1-нафтолом в присутствии дифенилгуанидина [1].

Показано, что для всех исследованных систем эмпирические частоты обнаружения кобальта в области ненадежной реакции лучше всего описываются распределением Вейбулла. Вычисленные значения c_{min} составили: 0,058 мг/л (ППУ), 0,29 мг/л (раствор), 0,43 мг/л (РИБ, [1]), 0,60 мг/л (силикагель).

1. Панталер Р.П. , Тимченко А.К. , Бланк А.Б. Экспресс-тест для определения кобальта в воде.// Журн. анал. химии.-1998. Т.53. № 5. С. 529-532

Секция 18.
Аналитические реагенты

Устные доклады

18У1

О ПОДХОДЕ К ПРОГНОЗИРОВАНИЮ ОПТИМАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

Ю.М. Дедков

Московский государственный областной университет, Москва, Россия. Москва, 107005, ул. Радио, д.10а, j13021936@yandex.ru

Попытки развить теорию органических аналитических реагентов таким образом, чтобы иметь возможность направленно изменять их строение с целью улучшения качества соответствующих реакций (прежде всего цветных) предпринимались с момента введения их в аналитическую практику. Можно выделить работы Ф. Файгля (функционально-аналитические и аналитико-активные группировки), В.И. Кузнецова (гипотеза подобия, правило утяжеления, гипотеза внутримолекулярной ионизации), В.М. Дзиомко (принцип хотя бы минимального удовлетворения геометрических и донорно-акцепторных координационных требований одного иона металла при возможно полном неудовлетворении этих требований для всех других ионов).

Эти эмпирические по своей сути обобщения привели к значительным результатам: введении в практику реагентов группы арсеназо 1- арсеназо II - арсеназо III, хлорфосфоназо III, сульфохлорфенола С, пикрамина-эпсилон, метафосфола, сульфоаллтиокса, нитроксаминазо, хелатирующих экстрагентов для иона кальция и т.д.

Прогнозирование оптимальной структуры органического аналитического реагента заключается в *установлении* функционально-аналитической группировки, сообщающей ему возможность взаимодействия с желаемым кругом элементов, аналитико-активных группировок, сообщающих соединению максимальную комфортность применения в качестве реагента в том или ином методе анализа, и *определении направления модификации* строения соединения выбранного типа, обеспечивающего наиболее благоприятные с точки зрения избирательности, контрастности или других существенных для данного метода характеристик реакции электронную структуру реагента и способ координирования им данного металла.

Подчеркивается важность этапа установления химизма улучшаемой реакции и обсуждается алгоритм соответствующих исследований и методы, перспективные для работ такого рода.

Работа выполнялась в соответствии с грантом РФФИ 04-03-32689а.

18У2

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ПРЕМИЦЕЛЛЯРНЫХ И МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ПАВ

Р.К. Чернова

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская 83, химический факультет, ChernovaRK@info.sgu.ru

Рассмотрено влияние ПАВ различных типов на физико-химические свойства и состояние равновесия аналитических многокомпонентных систем двух типов: ионы металлов - органические комплексообразующие реагенты - буферные среды (I); органические некомплексообразующие реактанты - кислоты - солевой фон (II).

В системах типа I показана возможность протекания конкурирующих с комплексообразованием процессов: осаждение ионных пар (ИП) полимерных анионных форм металлов и анионов солевого фона буферных сред $ClO_4^->J^->Br^->NO_3^->SCN^->Cl^-$ с катионами ПАВ (С > 16); сдвиг pK диссоциации и протонирования кислотных групп и донорных гетероатомов функционально-аналитических и аналитико-активных групп лигандов.

Для систем типа II в предмицеллярной области ПАВ выявлена общая тенденция стабилизации одной из резонансных структур образующихся аналитических форм противоионами ПАВ. Оценивая степень локализации положительного (отрицательного) заряда на соответствующей резонансной структуре аналитической формы и подбирая противоин – ПАВ, можно направленно регулировать равновесные процессы, смещая их в заданном направлении для достижения наилучших аналитических характеристик.

Показано, что наличие мицелл ПАВ, имеющих одинаковый заряд с противоионами ПАВ, в ИП увеличивает их растворимость, повышает агрегативную устойчивость растворов, особенно для систем типа II. Мицеллы ПАВ противоположного знака заряда и неионные ПАВ не оказывают существенного влияния. Учет указанных конкурирующих взаимодействий позволяет прогнозировать оптимальный порядок смешивания реактантов, их концентрационный диапазон, тип применяемых кислот, буферных сред, солей, ПАВ.

Определены физико-химические характеристики ИП. С точки зрения моделей Бьеррума, Айгена-Денисона-Рамзи-Фуосса и Джилькерсона оценена специфика ИП с участием ПАВ, их поведение в предмицеллярной и мицеллярной области, роль в направленном изменении аналитических параметров фотометрических реакций.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 04-03-33077.

18У3

ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ В ОПРЕДЕЛЕНИИ ИОНОВ ЭЛЕМЕНТОВ НА ВОЛОКНИСТЫХ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛАХ

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

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

Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов элементов приобретают все большее значение. В реакциях на твердой фазе используются разнообразные носители. Волокнистые материалы, наполненные ионообменниками, обладают многими достоинствами: хорошими кинетическими и катионо- или анионообменными свойствами, химической, термической, до 100°С и механической устойчивостью; с ними удобно работать и в статических и в динамических условиях. Совершенствуется методология определения: сорбция ионов металлов на анионообменнике в виде анионных комплексов, использование маскирующих комплексообразователей на разных стадиях анализа, различные способы и последовательность проведения определения, увеличение реакционной способности инертных ионов нагреванием.

Использованы органические реагенты различных классов. Из многих известных реагентов для каждого элемента и анализируемого объекта путем изучения выбирается реагент наиболее удовлетворяющий по чувствительности и избирательности, сорбции на носителе и реакционной способности на твердой фазе.

К настоящему времени разработаны сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ~15 элементов. Предел определения составляет 0,01-30 нг/мл. Методики просты в выполнении. Анализируемый раствор в оптимальных условиях сорбции пропускают через диск носителя или перемешивают с диском носителя. При использовании диска носителя с предварительно иммобилизованным реагентом сразу оценивают содержание определяемого иона. При использовании чистого носителя на диск наносят раствор реагента и затем определяют содержание элемента. Изменение окраски при комплексообразовании на твердой фазе может быть фиксировано прибором или визуально.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 04-03-32526.

18У4

ФОТОГЕНЕРИРОВАННЫЕ РЕАГЕНТЫ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Е.И. Додин, Л.А. Григорьева, Л.В. Королёва

Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова, 428015 Чебоксары, Московский пр., 15. : kiv@chuvsu.ru

Контроль качества и безопасности многих веществ, продуктов, фармпрепаратов, объектов окружающей среды весьма актуален. При этом требуется высокая чувствительность используемых методов анализа, простота и доступность оборудования, малые затраты средств и времени. Разработанные в последнее время методы фотохимического генерирования окислителей и восстановителей решают многие из вышеуказанных проблем.

Получаемый в ходе фотосенсибилизированных реакций йод используется для нахождения следов серы в металлах и сплавах, мониторинга оксидов серы в атмосфере, определения из малых навесок основных компонентов фармпрепаратов, контролируемых классическим йодометрическим методом.

Генерация йода равномерно во всём объёме реакционного сосуда приводит к повышению чувствительности определения микроколичеств веществ, содержащих сульфидную серу и катализирующих йод-азидную реакцию. Это объясняется существенным уменьшением процесса дезактивации катализатора. Предел обнаружения серы составляет 0,5 нг/мл.

Фотохимическое генерирование брома позволяет получить его в атомарном состоянии, что способствует увеличению скорости бромирования органических веществ и приводит к уменьшению продолжительности определения. Метод применён при анализе одно- и многоатомных фенолов, анилина и ряда фармпрепаратов. Относительное стандартное отклонение при определении 10 – 50 мкг вещества не превышает 10%.

При определении окислителей рекомендуется использовать лейкоформы красителей различных классов, получаемые фотохимически. Лейкоформа метиленового голубого, полученная фотохимически по реакции красителя с ЭДТА, позволяет в замкнутой циркуляционной системе определять кислород в пробах воды объёмом 0,1 – 1,0 мл с непрерывной её регенерацией. О концентрации кислорода можно судить как по уменьшению концентрации лейкоформы, так и по времени фотовосстановления получающегося красителя.

Получение хлорид-иона при одновременном фотолизе четырёххлористого углерода и тетраэтилсвинца положено в основу экспрессного нефелометрического метода определения свинца в бензинах.

Приведённые примеры свидетельствуют о перспективности использования фотогенерированных реагентов в химическом анализе и необходимости проведения дальнейших исследований в этой области.

СТЕНДОВЫЕ СООБЩЕНИЯ

18C5

ПРИМЕНЕНИЕ 3-МЕТИЛ-2.6-ДИМЕРКАПТО-1.4-ТИОПИРОНА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСМИЯ(VI)

Ф.А. Чмиленко, С.Н. Худякова

Днепропетровский национальный университет, 49050 Днепропетровск,ул.Научная, 13, analyt@ff.dsu.ua

Впервые исследовано комплексообразование осмия(VI) с 3-метил-2.6-димеркапто-1.4-тиопироном (**H_2M**) в щелочной среде (pH 7,4-8,0). Спектрофотометрическим и потенциометрическим методами установлено существование комплексных соединений осмия (VI) с различными молярными отношениями металла к лиганду: 2:1, 1:1, 2:3, 1:4. В избытке H_2M образуется соединение с отношением 1:4. Эффективный молярный коэффициент светопоглощения для данного комплекса $\varepsilon = 23{,}5\cdot10^3$ моль$^{-1}$·л··см$^{-1}$ при 340 нм, значение условной константы устойчивости $\beta = (4{,}68\pm0{,}21)\cdot10^{22}$.

Полученные химико-аналитические характеристики дают основание считать реакцию Os(VI) с H_2M пригодной для определения осмия(VI) в щелочной среде различными методами.

Выявлена возможность спектрофотометрического титрования осмия(VI) ($\lambda_{опт}$ = 340 нм). Добавление H_2M производилось с интервалом 30 с, окраска раствора развивается практически мгновенно. Конечная точка титрования фиксируется при соотношении компонентов 2:1. Определяют 0,4 мкг/мл осмия в 15 мл пробы.

Метрологические характеристики спектрофотометрического определения Os(VI) с H_2M

Os(VI) :H_2M	Линейность, моль/л	Уравнение графика, моль/л	Нижняя граница определения моль/л	Коэффициент корреляции, R
1:4	$(0{,}16\text{-}4{,}0)\cdot10^{-5}$	$y = -0{,}0009 + 2{,}0\cdot10^4\cdot C$	$1{,}50\cdot10^{-6}$	0,9998

Потенциометрическое титрование возможно с образованием комплекса с молярным соотношением компонентов 1:1, $\Delta E \approx 50$ мВ. Индикаторный электрод – платиновый, электрод сравнения - хлорсеребряный. Потенциометрически определяют 3 мкг/мл осмия(VI) в 25 мл пробы. Амперометрическим титрованием определяют 0,3 мкг/мл осмия в 20 мл пробы. Конечную точку титрования при соотношении Os(VI):H_2M = 2:1 опреде-

ляют при E = 0,7 В, измеряя токи окисления реагента на графитовом электроде.

18С6

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И ТАУТОМЕРИЯ РЕАГЕНТОВ ГРУППЫ ПАР

Н.В. Корсакова*, О.Г. Радугина **

**Институт геохимии и аналитической химии и. В.И. Вернадского РАН. Москва, ул. Косыгина, д. 19.*
***Московский государственный областной университет, Москва, Россия. Москва, 107005, ул. Радио, д.10а, j13021936@yandex.ru*

Протолитические реакции и таутомерия реагентов указанной группы изучались на примерах 1-(2'-пиридилазо)-резорцина (ПАР), 1-(3',5'-ди-бром-2'-пиридилазо)-5-аминофенола (3',5'-дибром-ПААФ) и 1-(3',5'-ди-бром-2'-пиридилазо)-5-диэтиламинофенола (3,5-дибром-ПАДАФ). Все ре-агенты являются мультидентатными, поэтому при изучении процессов, протекающих с их участием необходимо учитывать возможность осуществления не только протолитических процессов, но и таутомеризации, ассоциации, разрыва и образования внутримолекулярных водородных связей и т.п.

Определение количественных характеристик протолитических процессов изученных реагентов показало, что реакции протонизации и ионизации в основном однопротонные. Однако наклон графиков зависимостей «$\lg([H_2R^+]/[HR^o])$ – pH» меняется при изменении длины волны, при которой ведется определение, что указывает на возможное осуществление таутомерных превращений.

Для ПААФ и 3,5-дибром-ПААФ определены константы протонизации аминогруппы. Показано, что 3,5-дибром-ПАДАФ, близкий по строению к 3,5-дибром-ПААФ, в этих условиях не протонируется.

Для 3,5-дибром-ПАДАФ найдена константа протонизации $pK^{//}_{прот.}$ 0,6 (по азосоставляющей). Необходимо отметить, что в данном случае протонизация протекает сразу по двум атомам азота: азогруппы и группы $-(C_2H_5)_2$.

Изучение таутомерных равновесий показало, что протонированные формы всех реагентов представлены преимущественно азоформой.

В ионизованном состоянии ПАР, ПААФ и 3,5-дибром-ПААФ могут образовывать от 20 до 50 % хинонгидразонной формы, что может быть связано с наличием –ОН группы в молекуле ПАР и $–NH_2$ группы в молекулах ПААФ и 3,5-дибром-ПААФ в пара-положении фенольного ядра. При замещении $–NH_2$ группы на $–N(C_2H_5)_2$ меняются свойства реагента: 3,5-дибром-ПАДАФ в растворах в ионизованном состоянии представлен в основном азоформой.

Работа частично выполнялась по гранту РФФИ 04-03-32689а.

18С7

ХИМИЗМ ЦВЕТНЫХ РЕАКЦИЙ СЕЛЕНА(IV) С *о*-АРИЛЕНДИАМИНАМИ

Ю.М. Дедков, А.В. Мусатов

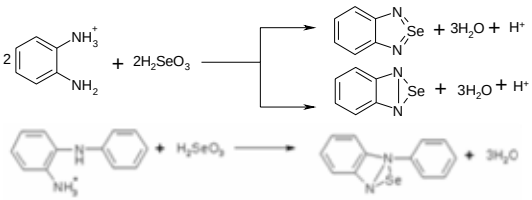
Московский государственный областной университет, 105007, Москва, ул. Радио, д.10а; j13021936@yandex.ru

Исследовано взаимодействие селена(IV) с 1,2-фенилендиа-мином (1,2-ФДА) и N-фенил-1,2-фенилендиамином (2-АДФА). Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии установлено, что реакция селена(IV) с 1,2-ФДА и 2-АДФА происходит по аминогруппам с отщеплением четырех и трех протонов соответственно, с образованием квазиароматических систем. Образование пиазоселенола из 2-АДФА происходит без отщепления фенильного радикала от аминогруппы. Этот пиазоселенол устойчив только в кислых средах. Смещение полос химсдвигов в его спектрах ЯМР по сравнению со спектрами исходного реагента в область более слабого поля указывает на образование заряженного соединения.

Методом РФЭС показано, что соединение селена с 1,2-ФДА существует в двух таутомерных формах. Основной формой является соединение с селеном(IV). Второй формой является соединение, сте-пень окисления селена в котором близка к +2. Пиазоселенол из 2-АДФА - положительно заряженное соединение со степенью окисления селена, близкой к +2. Молярное отношение компонентов в комплексах селена с 1,2-ФДА и 2-АДФА равно 1:1 (метод изомолярных серий).

При взаимодействии селенистой кислоты с 1,2-ФДА реакция Se(IV) с отщеплением 0,54 протонов, с 2-АДФА – 0,64 H^+, что объяснено одновременным протеканием в системах также и протоннезависимых процессов. Ис-

ходя из полученных данных, предположили наиболее вероятный механизм реакций:



Работа частично выполнялась по гранту РФФИ 04-03-32689а.

18С8

СИНТЕЗ И АНАЛИЗ ДИИОДБРОМИДОВ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОХИНОЛИНИЯ

Е.О. Лыкова, М.С. Черновьянц

Ростовский государственный университет, Ростов-на-Дону, 344090, ул. Зорге, 7, chernov@chimfak.rsu.ru

Синтезированы дииодобромиды N-пропилизохинолиния (I), ($I^{/}$) и 1-амино-N-п-хлорбензилизохинолиния (II). Методом рентгеноструктурного анализа установлена молекулярная и кристаллическая структура дииодбромидов N-пропилизохинолиния (I, $I^{/}$). Рентгеноструктурное исследование проведено для кристаллов N-пропилизохинолиния, полученных традиционным методом медленного насыщения хлороформного раствора дииодбромида 1) парами диэтилового эфира - ($I^{/}$) и 2) парами петролейного эфира - (I).

По данным РСА состав ($I^{/}$) соответствует формуле $C_{12}H_{14}Br_{0.40}I_{2.60}N$, увеличение содержания иода сверх стехиометрического связано с диспропорционированием дииодбромид-аниона под действием иодкоординирующего растворителя, генерирующего триодид-анион, который замещает часть дииодбромида в растущих кристаллах. Соединение (I), состав кристаллов которого соответствует формуле $C_{12}H_{14}BrI_2N$, использовалось для дальнейших исследований.

Разработана четкая схема идентификации, основанная на зависимости хроматографической подвижности (метод ТСХ) (R_f=0.76 (I), R_f=0.68 (II)) и эффективной электрофоретической подвижности катионов (τ=5.99 мин. (I) τ=7.64 мин. (II)), а также характеристик ИК-, УФ-, ПМР-спектров соединений. Разработан экспрессный экстракционно-спектрофотометрический метод количественного определения соединений (I, II) в виде ионных ассоциатов с красителем эозином ($lg\varepsilon_{550}$ = 4.69, $S_r \le 0.06$). Предложенные методы могут быть использованы для мониторинга лекарственных препаратов и биообъектов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 02-03-32448а.

18С9

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ФОНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПРОЦЕССЫ ПРОТОНИРОВАНИЯ ДИКАРБОНОВЫХ, ТИО- И ДИТИОДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В.В. Мельник, И.В. Корнус, Ю.В. Мельник, Я.О. Коваль

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, кафедра химической метрологии; Украина, 61077 Харьков, пл. Свободы, 4, тел. (0572)457248; univer@univer.kharkov.ua.

В настоящее время дикарбоновые органические кислоты широко применяются в промышленности и химическом анализе. Некоторые из них и их соли являются стандартными образцами в редоксометрии, а также при определении щелочей, используются для приготовления стандартных буферных растворов в воде, смешанных и неводных растворителях. Высшие представители ряда двухпротонных органических кислот дают малопрочные комплексные соединения со многими металлоионами. В связи с интенсивным развитием ионометрии интерес к таким соединениям возрастает, так как они могут стать важными компонентами металлобуферных систем, необходимых при юстировке цепей, предназначенных для измерения активных металлоионов с помощью ионселективных электродов. Сведения о некоторых физико-химических свойствах отдельных кислот этого ряда носят противоречивый характер, часто совсем отсутствуют или же оказываются недостаточно полными.

В работе методом Н.П. Комаря при 25^0C определены константы протонирования и коэффициенты активности анионов, гидроанионов и молекул дикарбоновых кислот. Изучена зависимость определяемых параметров от положения в ряду тио- и дитиодикарбоновых кислот и природы фонового электролита.

Получены интерполяционные уравнения, описывающие зависимость значения логарифма определяемых параметров в широком интервале ионных сил ($3 \ge I \ge 0,1$).

18С10

ЭКСТРАКЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА И БЕРИЛЛИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ 2-ГИДРОКСИ-5-Т-БУТИЛФЕНОЛ-4′-МЕТОКСИАЗОБЕНЗОЛОМ

А.М. Пашаджанов, Н.Х. Рустамов

Институт химических проблем НАН Азербайджана, ITPCHT@itpcht.ab.az

Представлены результаты исследования комплексообразования и экстракционного извлечения цинка и бериллия с 2-гидрокси-5-Т-бутилфенол-4′-метоксиазобензолом и возможности определения этих элементов в сплавах. Установлено, что цинк и бериллий с 2-гидрокси-5-Т-бутилфенол-4′-метоксиазобензолом образуют окрашенные комплексы, экстрагирующиеся различными органическими растворителями, лучшими из которых оказались хлороформ и бутанол. Максимальное светопоглощение комплексов цинка и бериллия наблюдается в интервале 380-420 нм, сам реагент максимально поглощает при 360 нм. Оптимальное значение pH комплексообразования и экстракции комплекса цинка равно 10,2, а для комплекса бериллия 5,0. Ионы Zn и Be максимально связываются в комплексы при двухкратном молярном избытке реагента. Молярное соотношение Me:R установили методами Асмуса и сдвига равновесия. Оба метода показывают, что соотношение Me:R в составе комплексов 1:2. Молярные коэффициенты светопоглощения комплексов, рассчитанные по методу насыщения, равны $3,2\times10^4$ и $3,7\times10^4$ соответственно.

На основании экспериментальных данных разработаны методики экстракционно-атомно-абсорбционного и экстракционно-фотометрического определения Zn и Be в сплавах после концентрирования с 2-гидрокси-5-Т-бутилфенол-4′-метоксиазобензолом. По сравнению с прямым атомно-абсорбционным определением указанных элементов снижен предел обнаружения на 1,5-2 порядка. Правильность предлагаемой методики проверена анализом стандартных образцов на основе меди.

18С11

АЗОПРОИЗВОДНЫЕ ХРОМОТРОПОВОЙ КИСЛОТЫ КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ(II) В ПРИСУТСТВИИ N- И О-СОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ

Р.А. Алиева, Ф.М. Чырагов, В.И. Меликова

Бакинский Государственный Университет, химический факультет, 370148 Баку, ул. З.Халилова, д. 23, vusala_chem@mail.ru

Известно, что азопроизводные хромотроповой кислоты широко применяются для фотометрического определения металлов. В данной работе изучено влияние этилендиамина (En), цетилпиридинбромида (ЦПВr), *п*-нитроанилина и сульфаниловой кислоты на комплексообразование никеля(II) с 2,2',3-тригидрокси-5,8-дисулфонафтилазобензолом (R). Изучено влияние pH на комплексообразование однородных и смешанно-лигандных комплексов. Установлен составы однородного и смешанолигандных комплексов спектрофотометрическими методами. Изучен интервал соблюдения закона Бера (табл.). Влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование никеля(II) показывает, что в присутствии третьих компонентов реагент высокоизбирателен.

Спектрофотометрические характеристики однородно- и смешанно-лигандных комплексов

Комплекс	pH	λ_{max}	$\Delta\lambda$	ε	Me:R:X	Подч. закону Бэра, мкг/мл	lgK
Ni-R	4	488	95	16250	1:1:1	0,16-1,92	4,52
NiR-En	2	525	43	22000	1:1:1	0,16-0,64	-
NiR-ЦПВr	3	492	58	20000	1:1:1	0,32-1,92	-
NiR-п-нитроанилин	3	490	104	13000	1:1:1	0,16-1,28	5,85
NiR-сулфаниловая кислота	3	490	69	12500	1:1:1	0,16-1,28	-

18C12

АЗОПРОИЗВОДНЫЕ ЭТИЛАЦЕТОАЦЕТАТА КАК РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ(II) В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

С.Р. Гаджиева, К.Т. Махмудов, Ф.М. Чырагов

Бакинский Государственный Университет, химический факультет, 370148 Баку, З.Халилова, 23, kamran_chem@mail.ru

Азопроизводные ацетилацетона, бензоилацетона, 2-теноилтрифторацетона и димедона являются высоко избирательными реагентами на медь. На основе этилацетоацетата синтезирован 1-этокси-2-[2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо]-бутадион-1,3 (R). pH-метрическим методом определены константа диссоциации R: pK_1 = 4,98±0,03; pK_2 = 8,53±0,01 (доверительный интервал для n=4, P=0,95). Предполагается, что pK_1 характеризует диссоциацию иона водорода группы -OH фенила, а pK_2 – гидразонной формы. Опыт показывает, что этот реагент образует с ионами меди(II) окрашенное соединение, пригодное для фотометрического определения меди. Зависимость комплексообразования от pH показало, что выход комплекса CuR максимален при pH 2,5, (λ_{max} комплекса – 423 нм, и реагента – 361 нм). Соотношение реагирующих компонентов в комплексе установлено методами относительного выхода Старика-Барбанеля, сдвига равновесия и изомолярных серий Cu:R=1:2. Молярный коэффициент поглощения комплекса, вычисленный из кривых насыщения, равен 16000. Установлены интервалы концентраций, где соблюдается закон Бэра, 0,2 – 3,0 мкг/мл Cu. Разработана методика фотометрического определения меди(II) в сплавах на алюминиевой основе.

Результаты определения меди в алюминиевых сплавах (n=5; P=0,95)

Стандартный образец	Содержание Cu по паспорту, %	КФК-2		AAS-1N
		Найдено меди		Найдено меди
		Cu, мкг/мл	$\bar{x}\pm\frac{t_P s}{\sqrt{n}}$, %	$\bar{x}\pm\frac{t_P s}{\sqrt{n}}$, %
A 241-4	0,70	0,56±0,02	0,65±0,09	0,67±0,05
A 241-5x	1,30	1,04±0,01	1,26±0,07	1,28±0,04

18C13

ПРОТОННЫЙ ПЕРЕНОС В САЛИЦИЛАТ-АНИОНЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ХРОМАЗУРОЛА S

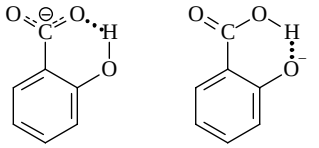
А.Е. Щавлев, А.В. Шалабай, А.Н. Панкратов, С.Н. Штыков, Е.Г. Сумина

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, ул. Астраханская, 83, PankratovAN@chem.sgu.ru

Салициловую кислоту (СК) и ее замещенные используют в качестве хелатообразующих реагентов в фотометрическом и флуориметрическом методах анализа. Известно, что существует связь между условиями образования хелатов металлов, протолитическими свойствами реагентов и изменениями в их спектрах поглощения. Нами сделана попытка выяснить природу изменений в спектрах поглощения хромазурола S (XAS) в растворах ПАВ и электролитов на основе анализа протонного переноса в салициловой кислоте, образующей основной комплексообразующий фрагмент XAS.

Установлено, что введение в водный раствор XAS сильных электролитов (KCl) и неионных ПАВ (ОП-10) изменяет его электронный спектр поглощения: уменьшается интенсивность поглощения при λ_{max} = 510 нм, а в батохромной области спектра при λ_{max} = 590 нм возникает плечо. Аналогичные эффекты наблюдаются при образовании XAS ионных ассоциатов с катионными ПАВ.

В карбоксифенольной хелатной группировке первоначально протон отщепляется от более кислой COOH-группы с образованием аниона в форме **I**. Квантовохимическое (B3LYP/6-311++G**) рассмотрение показало, что практически безбарьерно анион **I** перегруппировывается в структуру **II**. Обратный переход также почти не требует энергетических затрат. Формы **I** и **II** близки по термодинамической стабильности: разности энтальпий и свободных энергий образования ионов **I** и **II** равны соответственно 0.470 и 0.374 ккал/моль.



I **II**

Переходное состояние перегруппировки **I** $\rightleftarrows$ **II** отвечает примерно одинаковой удаленности подвижного протона от обоих несущих его атомов кислорода. Таким образом, возможность существования салицилат-иона

в форме **II** моделирует появление батохромной составляющей в электронном абсорбционном спектре XAS при диссоциации и тем самым - изменение фонового сигнала реагента при фотометрических и цветометрических определениях с его участием.

18C14

АПРИОРНЫЙ ПРОГНОЗ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИОФЕНОЛОВ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ

А.Н. Панкратов, А.В. Шалабай

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, ул. Астраханская, 83, PankratovAN@chem.sgu.ru

Ароматическое кольцо с сульфгидрильной группой входит в состав реагентов ряда 8-меркаптохинолина, протолитические процессы с участием которых составляют конкуренцию аналитическим реакциям хелатообразования. Поэтому важна оценка кислотно-основных свойств модельных соединений - тиофенолов.

С помощью метода PM3 рассчитаны значения энтальпии и свободной энергии сродства 27 тиофенолят-анионов к протону (PA). Установлено, что величины pK_a меркаптобензолов, измеренные различными авторами в водно-ацетоновой, водно-этанольной и метанольной средах, линейно коррелируют с PA: $pK_a = \mathbf{a} + \mathbf{b}\cdot PA$.

Найденные зависимости позволяют *a priori* прогнозировать протолитические свойства соединений ряда тиофенола. Взаимосвязи pK_a *vs* PA указывают на закономерность - приблизительно постоянный вклад среды в протолитические свойства арилтиолов. Мерой влияния постоянной составляющей вклада среды на кислотность тиофенолов могут служить: 1) отклонение значения **b** от теоретического наклона зависимости pK_a *vs* $\Delta\Delta G_f$, равного $(\ln 10 \cdot RT)^{-1} = 0.7330$ моль/ккал и относимого к газовой фазе; 2) абсолютная величина **a**, равная нулю в случае газовой фазы.

Обосновано дифференциальное влияние водно-этанольных сред с различным содержанием этанола на протолитические свойства изученной серии соединений. Влияние как универсальной, так и специфической сольватации на кислотность бензолтиолов включено в коэффициент **b**. Дифференциальный эффект среды проявляется в слагаемом $\mathbf{b}\cdot PA$ равенства $pK_a = \mathbf{a} + \mathbf{b}\cdot PA$. Коэффициент **a**, вероятно, не имеет физического смысла, а представляет собой масштабирующий фактор.

Выявлены предсказательные линейные корреляции значений pK_a арилмеркаптанов с зарядами на атоме серы и на группе SH, суммами зарядов на атомах заместителя и связанного с ним атома углерода ароматического кольца, энергиями высшей занятой молекулярной орбитали тиофенолов и тиофенолят-анионов.

18C15

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ С ПЛАНАРНЫМ КВАЗИЦИКЛОМ: КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

А.Н. Панкратов, А.В. Шалабай

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, ул. Астраханская, 83, PankratovAN@chem.sgu.ru

Аналитические свойства органических реагентов зависят от наличия и прочности внутримолекулярной водородной связи (ВВС). Обычно при изучении ВВС в качестве объектов сравнения используют изомеры без ВВС, существенно отличающиеся по свойствам от изомеров с ВВС. В случае молекул с плоским квазициклом эталон более адекватен - это конформер, в котором нет ВВС, а все другие специфические взаимодействия - те же, что и в реальной молекуле.

Методами MNDO/H, I-MNDO, MNDO/HB, MNDO/M оценили термодинамические характеристики ВВС для серии соединений с планарным квазициклом. При оптимизации геометрии молекул трополона и 3-метилтрополона удается избежать “скатывания” систем в альтернативный энергетический минимум, отвечающий неплоской конформации и являющийся артефактом методов группы MNDO. Релятивизация погрешностей при разностной оценке энергетических параметров ВВС для 2-нитрофенола приводит к удовлетворительному согласию рассчитанных значений энтальпии ВВС с экспериментальными несмотря на то, что расчетная схема MNDO плохо передает теплоты образова-

ния нитросоединений. Ввиду удачной параметризации названные методы могут составить реальную альтернативу *ab initio* и DFT расчетам.

Методом RHF/6-311G** изучено электронное строение ряда органических молекул, среди которых - малоновый диальдегид, ацетилацетон, тиомалоновый альдегид, производные анилина 2-$XC_6H_4NH_2$, фенола 2-XC_6H_4OH, тиофенола 2-XC_6H_4SH (X = CHO, COOH, COO^-, NO, NO_2, OH, OCH_3, SH, SCH_3, F, Cl, Br), трополон.

Установлено, что ВВС приводит к локальному электронному перераспределению в квазихелатном узле, и прежде всего к переносу электронной плотности между непосредственными участниками ВВС - от атома водорода к протоноакцепторному атому. ВВС, по-видимому, не влияет на механизм хелатообразования. Однако разрыв ее включается в энергетический эффект реакции, что важно для целевого конструирования аналитических реагентов.

18C16

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ И ИХ АНАЛОГОВ РЯДА АНИЛИНА

А.Н. Панкратов, И.М. Учаева

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, ул. Астраханская, 83, PankratovAN@chem.sgu.ru

Анилин, его 2-карбокси-, 2-, 3-, 4-амино-, 4-метокси-, 4-этокси-, 4-нитро-, 4-сульфозамещенные, анилин-N,N-уксусная кислота и другие производные анилина используются как аналитические реагенты. Объяснение и предсказание аналитических свойств соединений указанного ряда требует выяснения тонких особенностей электронного строения молекул. Проведено RHF/6-31G** и RHF/6-311G** исследование электронной структуры молекул анилина (**I**), 1,2- (**II**), 1,3- (**III**), 1,4-фенилендиаминов (**IV**), 2-нитро- (**V**), 3-нитро- (**VI**), 4-нитроанилинов (**VII**). Атомные группы NH_2 и NO_2 обедняют ароматическое кольцо электронной плотностью, причем последняя в большей степени. Аминогруппа, имея π-электронодонорный характер, по сумме действия электронных эффектов проявляет себя как электроноакцептор. Наиболее сильно заместитель влияет на распределение электронной плотности около атома, с которым он связан непосредственно. Такой ближний эффект аминогруппы существенно выше, чем для более электроноакцепторной нитрогруппы. Электроноакцепторная способность аминогруппы уменьшается в ряду соединений **II** ≈ **IV** ⩾ **I** ⩾ **III** ⩾ **VII** ⩾ **VI** > **V** (RHF/6-31G**), **II** ⩾ **IV** ⩾ **I** ≈ **III** ⩾ **VII** ⩾ **VI** > **V** (RHF/6-311G**). Вторая аминогруппа в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к первой незначительно усиливает суммарный электроноакцепторный характер NH_2-заместителя. Введение в молекулу анилина нитрогруппы, напротив, приводит к усилению электронодонорных свойств аминогруппы. Электроноакцепторные свойства заместителя NO_2 изменяются в последовательности **V** > **VII** > **VI** ≈ нитробензол. Аминогруппа в наибольшей степени увеличивает электроотрицательность нитрогруппы, располагаясь по отношению к ней в *орто*- (в особенности) и *пара*-положениях. *Мета*-NH_2-группа практически не влияет на электроноакцепторный характер нитрогруппы. Электронные эффекты заместителей по цепи связей достигают реакционного центра электрофильных реакций веществ ряда анилина. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^1H и величины e^2Qq в спектрах ЯКР ^{14}N коррелируют с зарядами на атомах.

18C17

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕНОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВОГО РЯДА С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ И НЕИОННЫМИ ПАВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

А.Н. Панкратов

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, ул. Астраханская, 83, PankratovAN@chem.sgu.ru

Для молекулярных систем алюминона, хромоксана фиолетового Б, хромоксана чистого-голубого Б (**I**), эриохромцианина R (**II**), сульфохрома (**III**), хромазурола S (**IV**) валентные углы тригонального центрального атома углерода составляют величины от 115.4 до 123.8 град. Хиноидное кольцо располагается в плоскости четырех центральных атомов углерода. Ароматические кольца повернуты

относительно указанной плоскости на углы от 51.7 до 87.9 град.

Выявлено сходство распределения электронной плотности в молекулах реагентов. С позиций анализа электростатического потенциала (ЭСП) объяснена первоочередная диссоциация СООН-группы в *орто*-карбоксифенольном кольце.

Характер ЭСП позволил детализировать стадии комплексообразования реагентов с катионами металлов. При pH 2 в реакции должен вступать прежде всего *орто*-карбоксихинонный хелатообразующий фрагмент. Наиболее вероятна первоначальная атака гидроксильного атома кислорода карбоксильной группы с последующим отщеплением протона. Координация с участием атома кислорода хиноидной системы происходит на второй стадии. При pH > 2 вероятно также формирование *орто*-карбоксифенольного хелатного узла. Квантовохимические расчеты ЭСП согласуются с данными электронной абсорбционной спектроскопии по поводу числа комплексов хромазурола S с бериллием (II) и алюминием (III) в водных растворах и в мицеллах неионных ПАВ.

Констатировано примерное постоянство вклада среды в основность реагентов. По-видимому, субстратная специфичность реагентов **I** и **IV** к неионным ПАВ обусловлена локальными свойствами хлоро-заместителей и прилегающих к ним атомных групп (объем и гидрофобность атома хлора в сочетании со сравнительно высокой полярностью связей C-Cl).

Посредством квантовохимического моделирования показана благоприятная топология нуклеофильного взаимодействия оксиэтильных фрагментов неионных ПАВ с протонами карбоксильных и гидроксильной групп реагентов, служащая предпосылкой солюбилизации последних в мицеллах неионных ПАВ.

18C18

СТРОЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ФОРМЫ В РЕАКЦИЯХ ДИФЕНИЛАМИНА С КАТИОНАМИ АРИЛДИАЗОНИЯ

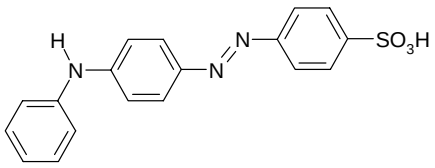
А.Н. Панкратов

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, ул. Астраханская, 83, PankratovAN@chem.sgu.ru

Осуществлено квантовохимическое обоснование реакционной способности катионов 4-карбоксифенилдиазония, 4-нитрофенилдиазония и 4-сульфофенилдиазония (**I**) при взаимодействии с дифениламином (ДФА). Учет факторов, связанных с электронной структурой исходных реактантов и интермедиатов, приводит к заключению о равновероятной атаке катионом **I** *орто*- и *пара*-положений молекулы ДФА.

Чтобы принять во внимание влияние водной среды на региоселективность азосочетания ДФА с катионом **I**, рассмотрены кластеры, включающие σ-комплексы, возникающие при электрофильной атаке катионом **I** *орто*- и *пара*-позиций молекулы ДФА, и 157 молекул воды. Выяснено, что образование *пара*-σ-аддукта на 22.4 ккал/моль предпочтительнее по сравнению с *орто*-σ-комплексом. Таким образом, водная среда дифференциально стабилизирует σ-комплекс, возникающий при электрофильной атаке катионом **I** *пара*-положения молекулы ДФА, и тем самым осуществляет отбор одного из двух альтернативных маршрутов реакции азосочетания.

Продукт реакции имеет следующее строение:



Более того, квантовохимические исследования и расчеты lgP по атомно-аддитивной схеме показали, что водная среда оказывает значительный эффект (перекрывающий влияние энергетики молекулярных систем реактантов) на скорость реакций катионов арилдиазония с ДФА.

18C19

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АЗОСОЧЕТАНИЯ: ВКЛАД РЕАКТАНТОВ, ИНТЕРМЕДИАТОВ И ВОДНОЙ СРЕДЫ В РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ И СТРОЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФОРМ

А.Н. Панкратов

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, ул. Астраханская, 83, PankratovAN@chem.sgu.ru

Методами квантовой химии изучены реакции азосочетания 1-нафтиламина с катионами 1-нафтилдиазония и 4-сульфофенилдиазония. Выяснено, что реакции являются орбитально-контролируемыми, и их региоселективность однозначно определяется термодинамикой интермедиатов - σ-комплексов, а также влиянием водной среды. Последняя обусловливает высокую позиционную селективность, обеспечивая выбор одного из двух возможных реакционных каналов, предсказанных на основе квантовохимических расчетов изолированных молекулярных систем, в результате чего азосочетание протекает по положению 4 молекулы 1-нафтиламина. Кроме того, водная среда осуществляет селекцию аналитических форм - протонированных по β-атому азота продуктов азосочетания, имеющих хинонгидразонное строение.

Сформулирован подход к предсказанию реакционной способности, выхода аналитических форм реакций азосочетания и, в конечном итоге, сравнительных аналитических характеристик реакций. Для такого прогноза необходимо: 1) выяснить вопрос о заряде и гидрофобности реагирующих частиц и продуктов [1, 2]; 2) с помощью подходящего квантовохимического метода оценить энергию активации реакций (энергию катионной локализации); 3) осуществить квантовохимическую оценку энтальпий гидратации продуктов реакций, вычислить lgP; 4) с учетом пунктов 1-3 обсудить роль реактантов и интермедиатов, а также влияние водной среды на реакционную способность и аналитический сигнал.

1. Szele I., Zollinger H. // Topics in Current Chemistry. 1983. Vol. **112**. P. 1-66.

2. Sallo A., Tomescu A. // Rev. Roumaine Chim. 1985. T. **30**, № 9-10. P. 875-881.

18C20

ПРОГНОЗ СВОЙСТВ ДИАЗОСОСТАВЛЯЮЩИХ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ АЗОСОЧЕТАНИЯ

А.Н. Панкратов

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, ул. Астраханская, 83, PankratovAN@chem.sgu.ru

Реакции азосочетания ароматических аминов и фенолов с катионами арилдиазония имеют большое значение в аналитической химии. Склонность диазокатионов к восстановлению может служить мерой их электрофильной активности. Для подбора оптимальной скорости реакций образования азосоединений целесообразен априорный прогноз потенциалов восстановления и сродства к электрону диазониевых катионов заданного строения.

Для обеспечения высоких выходов азопродуктов, удовлетворительных метрологических характеристик аналитических методик желательно избегать конкурирующей реакции разложения диазоний-катионов, количественно оценивать степень распада вновь синтезируемых солей диазония. Мерой устойчивости диазониевых катионов и одновременно показателем их активности как электрофильных агентов являются частоты валентных колебаний связей группы $C\text{-}N^{+}{\equiv}N$.

Фактом установления 43 зависимостей нами показано, что потенциалы восстановления, димеризационные потенциалы и потенциалы в точке полуэквивалентности при титровании катионов арилдиазония $XC_6H_4N^{+}{\equiv}N$ (химическое восстановление посредством $K_4[Fe(CN)_6]$ и $TiCl_3$ в воде, $(C_2H_5)_3N$, $(i\text{-}C_4H_9)_4N^{+-}OH$, CH_3OK и $C_{10}H_8^{\bullet-}Na^{+}$ в ацетоне; полярографическое восстановление в нитрометане, сульфолане, N,N-диметилформамиде) линейно связаны с квантовохимически рассчитанными значениями сродства к электрону (А) и с энергиями стабилизации радикалов, образующихся при восстановлении диазоний-катионов. Найдены 66 линейных корреляций частот (ν), характеризующих совокупность валентных колебаний связей фрагмента $C\text{-}N^{+}{\equiv}N$ солей $XC_6H_4N^{+}{\equiv}NY^{-}$ с различными анионами в вазелиновом масле, N,N-диметилформамиде, ацетоне, этилацетате, метаноле, воде, с порядками связей N≡N и C-N, с зарядами на атомах углерода в

пара-положениях ароматических колец молекул C_6H_5X, с мезомерными дипольными моментами (μ_m) заместителей X. Установлены 12 количественных соотношений, связывающих величины μ_m и ν с значениями A. Все найденные зависимости имеют ярко выраженный физический смысл и обладают предсказательной силой в отношении окислительно-восстановительных свойств, величин A, ν, μ_m.

Секция 19.
Разделение и концентрирование

СТЕНДОВЫЕ СООБЩЕНИЯ

19С1

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ И РОДИЯ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ И НИТРИТНЫХ РАСТВОРОВ

В.Н. Лосев*, Г.В. Волкова**,
С.В. Качин**, Н.В. Мазняк*

** Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»,*
*** Красноярский государственный университет, Красноярск, пр. Свободный,79, vesol@online.ru*

Среди методов выделения и концентрирования платиновых металлов наиболее эффективным является сорбционный. Достаточно хорошо изучена сорбция комплексов платиновых металлов сорбентами различной природы из хлоридных растворов. Данные по извлечению из других сред, в частности нитритных, используемых в анализе и аффинаже, практически отсутствуют.

Исследована сорбция платины(IV), палладия(II) и родия(III) из растворов комплексов типа $[Me^{+n}L_n]^{-(n-m)}$, где L – Cl^-, NO_2^-, силикагелями, химически модифицированными первичными аминогруппами (сорбент 1), меркаптогруппами (сорбент 2), а также силикагелем, химически модифицированном обеими функциональными группами с мольным соотношением на поверхности NH_2 : SH = 1 : 1 (сорбент 3).

Время установления сорбционного равновесия в статическом режиме при извлечении платиновых металлов сорбентами 1 и 2 не превышает 7 мин, а при извлечении сорбентом 3 - 1 мин. Последний обладает наилучшими сорбционными и кинетическими характеристиками. Максимальная степень извлечения составляет: 97,6% для Pt, 99,9% для Pd – из хлоридных растворов и 85,1% для Pt и 96.2% для Pd – из нитритных растворов. Наиболее сильное влияние кислотности среды проявляется для сорбента с аминогруппами. В случае сорбентов, содержащих меркаптогруппы, влияние кислотности незначительно. При C_{HCl} > 4 М родий(III) в отличие от платины(IV) и палладия(II) серосодержащими сорбентами практически не извлекается. Это свойство позволяет разделять данные платиновые металлы.

Показано, что сорбция на силикагеле, химически модифицированном меркаптогруппами, протекает по комплексообразующему механизму, а на силикагеле с первичными аминогруппами - по анионообменнному.

19С2

КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИАЛКИЛСИЛСЕСКВИОКСАНЫ С ИОНООБМЕННЫМИ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

А.И. Кириллов*, Е.В. Панежда*,
Ю.Н. Пожидаев**, Л.И. Белоусова**,
Н.Н. Власова**, М.Г. Воронков**

** Иркутский государственный университет, 664003 г. Иркутск, ул. К.Маркса, 1*
*** Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, 664033 г. Иркутск, ул. Фаворского, 1; khal@irioch.irk.ru*

Использование в аналитической химии кремнийорганических полимеров сшитой структуры - полиорганилсилсесквиоксанов с карбофункциональными ионогенными и комплексообразующими группировками, содержащими донорные атомы N, O, S, представляющих собой иониты и комплексанты нового поколения, открыло широкие возможности для решения целого ряда аналитических задач.

Так, разработан новый подход к целенаправленному селективному выделению отдельных элементов из их смесей, основанный на особенностях механизма взаимодействия этих элементов с исследованными полимерами (форма вхождения элемента в матрицу полимера, участие в реакциях его карбофункциональных заместителей и силоксановых групп).

Осуществлена количественная оценка изученных равновесных процессов ионного обмена и комплексообразования с учетом возможных побочных реакций. Созданы методы раздельного определения элементов одной подгруппы (платиноиды, лантаноиды), основанные на специфической реакционной способности кремнийорганических ионитов и комплексантов с этими элементами. Изучены и использованы в аналитических целях химические эффекты, проявляющиеся при

взаимодействии ряда элементов с исследованными полимерами (тетрадный эффект в случае РЗЭ).

Разработаны высокочувствительные, точные и экспрессные методы выделения, концентрирования и определения индивидуальных элементов и их суммы в природных (руды, минералы, природные воды) и искусственных (промстоки, промотходы, технологические растворы, химические продукты) объектах.

19С3

ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ АМЕРИЦИЯ(III) И КЮРИЯ(III) ВО ВРАЩАЮЩИХСЯ СПИРАЛЬНЫХ КОЛОНКАХ

М.Н. Литвина, М.А. Ракчеев, Д.А. Маликов, Т.А. Марютина

ГЕОХИ РАН, Москва 119991, Косыгина, 19. ccc@geokhi.ru

Показана возможность разделения Am(III) и Cm(III) методом жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой (ЖХСНФ) во вращающихся спиральных колонках с использованием двухфазных жидкостных системах на основе малонамидов за один хроматографический цикл. Исследована экстракционная способность по отношению к Am(III) и Cm(III) различных малонамидов: N,N'-диметил-N,N'-дибутилтетрадецилмалонамида (ДМДБТДМА), N,N'-диметил-N,N'-диоктилгексилэтоксималонамида (ДМДОГЭМА) и N,N' -диметил-N,N'-дибутилдодецилэтоксималонамида (ДМДБДДЭМА). Изменение концентрации реагентов в тетрапропане и состава подвижной фазы влияет на значения коэффициентов распределения разделяемых веществ и во многом определяет их хроматографическое поведение. Предложен оригинальный подход к созданию градиента концентрации реагента в неподвижной фазе. Изучено влияние гидродинамических условий проведения процесса разделения на разрешение пиков Am(III) и Cm(III) во вращающихся спиральных колонках. Предложены оптимальные условия разделения элементов при использовании в качестве неподвижной фазы различных малонамидов. Использование метода ЖХСНФ позволяет эффективно отделять америций от микроколичеств кюрия в азотнокислых растворах, при этом сначала выделяется фракция Cm(III), содержащая 99.5% Cm(III) и 0.6% Am(III), а затем фракция Am(III), содержащая 0.5% Cm(III) и 99.4% Am(III).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 03-03-32765.

19С4

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ТОКСИКАНТОВ ПОЛИСТИРОЛ-<АЗО-1>-2-ОКСИ-3-КАРБОКСИ-5-РОДАНОБЕНЗОЛОМ В АНАЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ ВОД

Э.Р. Оскотская*, Н.Н. Басаргин**, Г.И. Карпушина*, Ю.Г. Розовский**

*** Орловский государственный университет, 302015, Орел, ул. Комсомольская,95*

** Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 109017, Москва, пер. Старомонетный, 35*

Полимерные хелатообразующие сорбенты получили широкое применение для концентрирования и выделения микроколичеств элементов. Перспективность их применения связана с высокой избирательностью и эффективностью действия при концентрировании ионов металлов из растворов сложного состава. Сорбенты нетоксичны, устойчивы при длительном хранении, удобны при транспортировке. Характерным отличием хелатообразующих сорбентов является наличие химически активных групп, способных взаимодействовать с находящимися в растворе ионами металлов с образованием достаточно прочных комплексов.

Изучены физико-химические характеристики нового полимерного сорбента полистирол-<азо-1>-2-окси-3-карбокси-5-роданобензола и хелатов с Zn, Cd, Pb. Определены оптимальные условия хемосорбции ($pH_{опт}$, степень сорбции - R%, t^0C, τ мин.) и физико - химические характеристики сорбента и процесса сорбции (pKCOOH, pK_{OH}, CEC, pH_{50}, lgβ, число протонов, вытесняемых при хемосорбции).

На основе результатов проведенных исследований разработаны и апробированы на реальных объектах новые эффективные комплексные методы предварительного концентрирования металлов в анализе природных вод полимерным хелатообразующим сорбентом полистирол-<азо-1>-2-окси-3-карбокси-5-роданобензолом с атомно-абсорбционным или хроматографическим определением эле-

ментов в элюате. Методики характеризуются низкими пределами обнаружения исследуемых элементов и высокой воспроизводимостью ($n\cdot10^{-4}$- $n\cdot10^{-5}$ % ΣMe, s_r=0,01–0,05). Новые комплексные методы концентрирования и определения микроколичеств металлов апробированы в анализе природных вод Орловской области.

19C5

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ МЕЖДУ ИОНАМИ КАДМИЯ(II) И ЦИНКА(II) С ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМ СОРБЕНТОМ, СОДЕРЖАЩИМ ТИОСЕМИКАРБАЗИДНЫЙ ФРАГМЕНТ

Р.А. Алиева, С.З. Гамидов, Ф.М. Чырагов, А.А. Азизов

Бакинский Государственный Университет, химический факультет, 370148 Баку, ул. З.Халилова, д. 23, sahil_chem@mail.ru

Выделение токсичных ионов из разных промышленных объектов и объектов окружающей среды и их определение является важной задачей.

Известно, что селективность хелатообразующих сорбентов зависит, в основном, от природы функциональных групп, имеющихся в их составе, и условий сорбции.

В проведенном исследовании была использована реакция фосфохлорирования синтетического полимера с PCl_3. С помощью химической модификации был получен хелатообразующий сорбент, имеющий фрагменты тиосемикарбазида ($—NH—NH—CS—NH_2$). Определена статическая обменная емкость полученного сорбента по иону K^+ (СОЕ=8,8ммол/г). Исследование ионизации сорбента показало, что во время ионизации при малых значениях степени ионизации макромолекула подвергается конформации; для этого превращения рассчитано изменение свободной энергии Гиббса. Определены константы ионизации сорбента методом потенциометрического титрования ($\overline{pK}_{1(расч)} = 3{,}44$, $pK_{1(граф)} = 3{,}30$, $\overline{pK}_{2(расч)} = 7{,}48$, $pK_{2(граф.)} = 7{,}31$).

При изучении сорбционного равновесия полученного нового хелатообразующего сорбента с ионами Cd^{2+} и Zn^{2+} (исследовалось влияние pH растворов, ионной силы, концентрации ионов Cd^{2+} и Zn^{2+} на сорбцию, зависимость от времени) были установлены оптимальные условия сорбции.

Изучено влияние разных минеральных кислот ($HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3, HCl) и их концентраций на десорбцию поглощенных ионов металла из сорбента. Из взятых кислот лучшими десорбирующими свойствами обладает $HClO_4$.

19C6

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ НОВОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ SiO_2 И АМИНОДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Р.З. Зейналов, С.А. Ахмедов

Дагестанский государственный университет, Россия, Дагестан, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева 43[a],
actron@yandex.ru

Медь, цинк, железо и ряд других элементов являются загрязнителями окружающей среды, в частности гидросферы. Современные физико-химические методы их контроля не всегда позволяют выполнять прямое определение из-за их низких концентраций и влияния матричного состава пробы, в частности в природных водах. Увеличение чувствительности определения чаще всего достигают методами предварительного концентрирования, которые должны быть экспрессными, надежными, избирательными и вместе с тем простыми. Таким требованиям отвечают сорбционные методы, особенно с применением химически модифицированных минеральных сорбентов, перспективность применения которых обеспечивает высокую избирательность и эффективность при количественном концентрировании определяемых элементов из растворов сложного состава.

Нами исследованы физико-химические свойства нового сорбента - модифицированного аминодифосфоновой кислотой силикагеля (SiO_2 – АДФК): влажность, набухаемость, константа диссоциации ионогенных групп, статическая емкость сорбента (СЕС) по натрию, изучена возможность сорбции Fe, Cu, Zn, Cd, Pb и As.

Установлено, что:

$CEC_{Na^+} = 13{,}8$ мг/г; $K'_{дис} = 2{,}53\times10^{-6}$;

влажность сорбента - X = 5,4 %; $K''_{дис} = 2{,}69\times10^{-7}$.

набухаемость сорбента - Н = 148 %;

Определены оптимальные условия сорбции меди: кислотность среды, время контакта фаз, температура, концентрация. Комплекс, образующийся в фазе сорбента, отличается устойчивостью во времени и высокой контрастностью, что нами использовано для определения меди методом отражательной спектрометрии. Условия количественного выделения Fe, Cu, Zn, Cd, Pb и As изучили в статическом режиме при t=20±3 ^{0}C. Максимальная сорбция исследуемых ионов металлов (90-98%), достигается в области pH 3 – 8 при 5-10 минутном контакте фаз. Установлено, что в присутствии уксусно-ацетатного буфера, в качестве регулятора кислотности, эффективность сорбции возрастает более чем в 1,5 – 2 раза.

19C7

ИММОБИЛИЗАЦИЯ АМБЕРЛИТА НЕКОТОРЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ХРОМОТРОПОВОЙ КИСЛОТЫ С ЦЕЛЬЮ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЦИНКА И МЕДИ

С.Д. Татаева, У.Г. Гамзаева, З.М. Алиева

Дагестанский государственный университет, Россия, Дагестан, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева 43[a], tataeva_c@mail.dgu.ru

Сорбционно-спектроскопические методы анализа характеризуются низкими пределами обнаружения, так как сочетают предварительное концентрирование определяемого компонента с последующим измерением коэффициента диффузного отражения.

Определение ионов металлов цветными реакциями с органическими лигандами проводится методом диффузной отражательной спектроскопии или визуально после сорбции на анионите, иммобилизованном хелатным реагентом.

Целью исследования было изучение сорбции тяжелых металлов на примере цинка и меди на амберлите, иммобилизованном рядом моно- и бисазопроизводных хромотроповой кислоты: антипирин-2COOH (I), антипирин B (II), антипирин-3-CH=CH-COOH (III), антипирин-3SO_3H (IV).

Определение цинка и меди (спектроскопия отражения, S_r=0,1) проводили сразу после концентрирования в статическом режиме. Изучена кинетика сорбции как органических лигандов, так и ионов Zn (II) и Cu (II) на модифицированном I – IV анионите – амберлит.

Исследована зависимость сорбции от времени контакта фаз (t) и pH раствора. Определение степени извлечения (R, %) и обменной емкости показало, что реагенты I и III превосходят остальных по ряду показателей.

Установлено, что степень сорбции ионов цинка и меди из водных растворов, при их концентрации в интервале10^{-2} – 10^{-5} М, достигает 98% через 30 мин контакта фаз. Оптимальная область длин волн отражения твердофазных комплексов цинка и меди находится при 620 и 600 нм соответственно.

Система амберлит–антипирин-2COOH использована для определения микроколичеств цинка и меди в природных водах методом СДО.

19C8

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ФОСФОРА И КРЕМНИЯ В ВИДЕ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ ГЕТЕРЕПОЛИКИСЛОТ НА СОРБЕНТЕ AMBERLITE XAD-7

А.В. Медвецкий, Т.И. Тихомирова, Г.И. Цизин, Ю.А. Золотов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет. 119992 Москва, Ленинские горы, tsisin@analyt.chem.msu.ru

Наблюдение за содержанием биогенных элементов, к числу которых относятся кремний и фосфор, в природных водах - важная задача экологического мониторинга. Как правило, концентрация этих элементов в водоемах колеблется от 1 до 30 мкг/л.

Кремний и фосфор часто определяют в растворах в виде гетерополикислот (ГПК). Для определения малых количеств элементов необходимо концентрирование. Эффективно сорбционное концентрирование, технологичное и легко автоматизируемое. В зависимости от состава и структуры ГПК проявляют различные свойства, поэтому представлялось целесообразным провести изучении сорбции различных форм ГПК.

Установлено, что смешанолигандные ГПК извлекаются на полиакрилатном сорбенте Amberlite XAD-7 хуже двойных. Так, значения предельной сорбции молибдофосфорной кислоты (МФК) и молибдованодофосфорной кислоты составили: $142\cdot10^{-3}$ и $6.3\cdot10^{-3}$ ммоль/г, а коэффициенты распределения в

области линейности изотермы сорбции - $8 \cdot 10^3$ и $2 \cdot 10^3$ см^3/г, соответственно.

Извлечение двойных ГПК зависит от заряда гетерополианиона. Так, трехосновные молибдофосфорная и молибдомышьяковая кислоты сорбируются лучше, чем четырехосновная молибдокремниевая (МКК), коэффициенты распределения МФК и МКК при сорбции из 0.7 М H_2SO_4 составили $8 \cdot 10^3$ и $1 \cdot 10^3$ см^3/г, соответственно.

Изучено извлечение двух форм молибдокремниевой кислоты (МКК), синтезированной α-формы и β-формы, полученной в растворе в присутствии избытка молибдата. Коэффициенты распределения этих соединений при сорбции составили $1 \cdot 10^3$ и $1 \cdot 10^4$ см^3/г. Предложены условия концентрирования МКК и МФК в динамических условиях. Коэффициенты концентрирования МФК и β-МКК после десорбции соединений ацетонитрилом составили 500 и 100, соответственно.

19С9

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ АМБЕРЛИТ IRA-400 АРСЕНАЗО М С ЦЕЛЬЮ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА

У.Г. Гамзаева, С.А. Ахмедов, С.Д. Татаева

Дагестанский государственный университет, Россия, Дагестан, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева 43[а], ulzana_g@mail.ru

Разделение и концентрирование микроколичеств металлов при больших концентрациях сопутствующих компонентов можно осуществить сорбционными методами с применением избирательных сорбентов, обладающих хелатообразующими свойствами. Наиболее простой и удобный способ получения таких сорбентов заключается в иммобилизации на поверхности подходящего носителя хелатных органических реагентов-модификаторов посредством адсорбции, электростатического взаимодействия, образования водородных связей или других видов взаимодействия.

В качестве матрицы использован сорбент амберлит IRA-400 (Амб), реагента-модификатора – арсеназо М (Ар.М). Изучена зависимость сорбции Ар.М от pH раствора, времени и концентрации реагента. Ар.М сорбируется в интервале pH 2-10. Время сорбции в зависимости от концентрации раствора реагента от 20 мин до 24 ч. Реагент практически не десорбируется с поверхности сорбента при значениях pH 1-10.

Определены основные кинетические параметры сорбции свинца сорбентом Амб-Ар.М: $pH_{опт}$, время сорбции, зависимость от температуры. При выбранных оптимальных условиях определена статическая емкость сорбента (СЕС).

Изучена зависимость степени сорбции свинца от содержания Ар.М на поверхности Амб. Установлено, что с увеличением концентрации Ар.М степень сорбции металла значительно уменьшается. Максимальная степень сорбции достигается при использовании сорбента с содержанием Ар.М $5 \cdot 10^{-5}$ моль/г.

Оптимальное значение pH сорбции свинца 4-9, время $\iota_{опт}$ = 5 мин, температура 20-60 C^0, а при более высоких температурах степень сорбции уменьшается, $CEC_{Pb^{2+}}$ =37,5 мг/г.

Высокие кинетические характеристики и большая емкость сорбента позволяют эффективно использовать Амб-Ар.М для концентрирования и определения микроколичеств свинца в различных растворах.

19С10

ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ИОННО-АССОЦИАТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ БАРИЯ

Г.И. Малофеева, О.М. Петрухин, Е.В. Потешкина

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991 ГСП-1 Москва В-334, ул. Косыгина, 19, shipulo@muctr.edu.ru

Определение микроколичеств бария во многих промышленных и природных объектах с необходимостью предполагает его предварительное концентрирование и отделение от больших количеств щелочных (ЩМ) и щелочноземельных металлов (ЩЗМ).

Цель данной работы - разработка избирательного метода концентрирования бария с использованием твердофазной экстракции (ТФЭ) алкилированным силикагелем (патроны ДИАПАК С16).

Исследована сорбция ионных ассоциатов, образуемых заряженными комплексами бария с дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6) и дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) с анионом додецилсульфоновой кислоты (ДСК). Сте-

пень извлечения бария определяли радиохимически с использованием изотопа ^{140}Ba. Сравнение изотерм сорбции показывает, что максимальная емкость при использовании ДЦГ18К6 приблизительно в 4 раза превышает емкость сорбента в случае системы с ДБ18К6. Возможное объяснение этого факта состоит в том, что в зависимости от свойств сорбата, сорбента и условий сорбции при использовании алкилированных силикагелей реализуются два механизма сорбции: адсорбция на поверхностных алкильных группах и растворение в поверхностной двумерной фазе сорбента. Вклад того или иного механизма сорбции в данном случае определяется более высокой протоноакцепторной способностью эфирных атомов в макроцикле ДЦГ18К6 по сравнению с таковой в ДБ18К6.

Использование сорбента С16, предварительно обработанного растворами ДЦГ18К6 и додецилсульфоната натрия, позволяет выделять барий при его концентрации $5x10^{-6}$ М в интервале pH 1-5 на уровне 95-99% из растворов, содержащих 10 мг/мл ($2,5x10^{-2}$ М) кальция. Метод концентрирования был использован при анализе стандартных образцов почв.

19С11

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ СОРБЦИИ ХРОМАТ-ИОНОВ ПОЛИМЕРНЫМИ СОРБЕНТАМИ –АЗО-ЗАМЕЩЕННЫМИ АНИЛИНА

Н.Н. Басаргин**, Э.Р. Оскотская*,
Э.Ю. Юшкова*, Ю.Г. Розовский**

[1] Орловский государственный университет, Россия, 302015 Орел, ул. Комсомольская, 95
[2] Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 109017, Москва, пер. Старомонетный, 35

Определение содержания хромат-ионов на уровне значительно ниже ПДК в силу их высокой токсичности является важной аналитической задачей. Для определения микроколичеств CrO_4^{2-} спектрофотометрическим методом необходимо предварительное концентрирование, которое можно осуществить полимерными хелатообразующими сорбентами (ПХС). В ЦХЛ ИГЕМ РАН синтезирован новый класс ПХС, позволяющий концентрировать анионы и содержащий в своей структуре аминогруппу и пара-заместители различной электронной природы. Исследованные сорбенты представляют собой порошки коричневого цвета, нерастворимые в воде, кислотах, щелочах и органических растворителях. Перед использованием они дополнительно измельчались.

Контроль концентрации хромат-ионов в растворах осуществляли спектрофотометрическим методом на приборе СФ-26 с реагентом дифенилкарбазидом (λ = 540 нм, l = 1 см). pH растворов измеряли на иономере И-500 с точностью измерения ± 0,05.

Экспериментальным путем установлены оптимальные условия количественной сорбции хромат-ионов полимерными хелатообразующими сорбентами: кислотность среды, время, температура, а также сорбционная емкость сорбента по исследуемому аниону. Количественная сорбция (R=100%) происходит при постоянном перемешивании в среде 2-3 М HCl. Все изучаемые сорбенты количественно сорбируют CrO_4^{2-} достаточно быстро (30-45 мин). Исследования проводили при оптимальной кислотности среды для каждого сорбента и температуре 20 ± 2^0C. При повышении температуры до 60^0C время сорбции сокращается незначительно. Емкость сорбентов ($CEC_{Cr(VI)}$), в оптимальных условиях сорбции находится в интервале 51,0–67,2 мг/г. Наибольшая $CEC_{Cr(VI)}$ наблюдается у полистирол-(1-азо-1′)-2′-амино-5′-карбоксибензола.

19С12

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ АЛЮМИНИЯ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ

Э.Р. Оскотская*, Н.Н. Басаргин**,
И.Н. Сенчакова*, О.А. Дегтярева*

** Орловский государственный университет, Россия, 302015 Орел, ул. Комсомольская, 95*
*** Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 109017, Москва, пер. Старомонетный, 35*

Определение микроколичеств алюминия в питьевых водах на уровне ниже ПДК является актуальной аналитической задачей. Несмотря на большое разнообразие методов прямого определения алюминия в питьевой воде, нижних границ концентраций определяемого элемента удается достичь лишь в сочетании с методами предварительного концентрирования. Сорбционное концентриро-

вание с использованием полимерных хелатообразующих сорбентов обеспечивает извлечение элемента на 95-100% из растворов сложного состава на уровне массовых концентраций $n\cdot10^{-4}$–$n\cdot10^{-7}$%.

Изучен класс полимерных хелатообразующих сорбентов (ПХС) на основе полистирол-азо-пирокатехина, с различными заместителями (-NO_2, -SO_3H, -Br, -H, -NH_2) в пара-положении к диокси-группе. По таким критериям как условия сорбции (pH, время, температура), сорбционная емкость по извлекаемым элементам, избирательность действия, доступность исходных продуктов синтеза был выбран сорбент полистирол-<азо-1>-3,4-диокси-6-нитробензол.

На основе экспериментальных исследований разработан новый высокоэффективный и экспрессный способ индивидуального предварительного концентрирования алюминия полистирол-<азо-1>-3,4-диокси-6-нитробензолом в питьевой воде, позволяющий с высокой точностью (s_r = 0,01-0,04) определять микроколичества изучаемого металла в пробах сложного химического состава с последующим спектрофотометрическим определением. Устранение влияния конкуренции мешающих определению элементов достигается варьированием интервала pH среды и системой последовательного маскирования и демаскирования. Способ не требует длительной пробоподготовки и сложного приборного оформления. Правильность полученных результатов проверена методом добавок.

19C13

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИЦЕЛЛЯРНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

И.Ю. Горячева, С.Н. Штыков, И.В. Пантелеева, А.С. Логинов

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия, 410026, Саратов, Астраханская, 83, goryachevaiy@info.sgu.ru

Организованные среды на основе ПАВ широко применяются для флуориметрического и фосфориметрического определения веществ различной природы. В связи с этим актуальна разработка способа концентрирования определяемых веществ непосредственно в мицеллярном растворе. С этой целью нами использовалась мицеллярная экстракция, основанная на способности мицеллярных растворов ПАВ к фазовому разделению при повышении температуры (неионные ПАВ) и кислотности раствора (анионные ПАВ).

Для проведения мицеллярной экстракции нами использовался неионный ПАВ Тритон Х-100, фазовое разделение мицеллярных растворов которого происходит при температуре выше точки помутнения (≈ 71 ^{0}C), и анионный ПАВ додецилсульфат натрия (ДДС), фазовое разделение которого происходит в сильнокислой среде. Для ускорения разделения фаз растворы центрифугировали. Выявлены условия, обеспечивающие эффективное разделение водной и мицеллярной фаз и максимальную степень извлечения и концентрирования: С (ДДС) ÷ 0,05-0,1 М и С (HCl) ÷ 2-5 М; С (Тритон Х-100) ÷ 0,03-0,05 М, ω (соли) = 2%, температура разделения ≈ 75 ^{0}C.

При использовании сульфита натрия наблюдалась фосфоресценция при комнатной температуре 1-бромпирена в мицеллярной фазе Тритона Х-100 и додецилсульфата натрия, что свидетельствует о переходе сульфита натрия в мицеллярную фазу и эффективном связывании растворенного кислорода в ней.

Показано, что чувствительность люминесцентного определения ПАУ в фазе экстракта выше, чем при нанесении экстракта на твердую подложку (фильтровальная бумага).

19C14

ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО N-АЛЛИЛ-N′-ПРОПИЛТИОМОЧЕВИНОЙ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ И СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА

В.Н. Лосев, Е.В. Буйко, Н.В. Мазняк

Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», Красноярск, пр. Свободный, 79, : vesol@online.ru

Тиомочевина и ее производные являются специфическими реагентами для определения висмута. Закрепление производных тиомочевины на поверхности силикагелей по-

зволяет проводить сорбционное выделение висмута и его определение непосредственно на поверхности сорбентов.

Степень извлечения висмута кремнеземом, химически модифицированным N-аллил-N′-пропилтиомочевиной, из 1-3 М и 0,5-2,5М хлороводородной кислоты - 99%.

В процессе сорбции сорбент приобретает желтую окраску, интенсивность которой возрастает с увеличением содержания висмута в фазе сорбента. Спектры диффузного отражения (СДО) сорбатов, полученных при извлечении висмута из растворов HCl, представляют собой широкую полосу с максимумом при 420 нм, а СДО сорбатов, полученных при сорбции висмута из растворов азотной кислоты, - ниспадающую кривую без выраженных максимумов и перегибов.

Эффект образования окрашенных соединений на поверхности сорбента использован при разработке методики сорбционно-фотометрического определения висмута.

Предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию, равен 0,03 мкг Bi на 0,2 г сорбента. Линейность градуировочного графика сохраняется до 250 мкг Bi на 0,2 г сорбента. Относительное стандартное отклонение при определении более 2 мкг висмута не превышает 0,07. Сорбционно-фотометрическому определению висмута с использованием АТМС не мешают $5\cdot10^4$-кратные избытки меди(II), магния(II), $5\cdot10^3$-кратные – кальция(II), алюминия(III), олова(II), 750-кратные - цинка(II), 100-кратные - свинца(II), сурьмы(III). Разработанная сорбционно-фотометрическая методика использована при определении висмута в стандартном образце бронзы.

19С15

СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ТОНКОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

С.Б. Саввин, Р.Ф. Гурьева, А.В. Михайлова

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, 119991 Москва, ул.Косыгина,19

Разработаны простые и экспрессные сорбционно-спектроскопические методы определения тяжелых металлов (Ag(I), Hg(I), Hg(II), V(IV), V(V)) с чувствительностью 2-10 нг в зоне носителя. В качестве носителей используют тонкослойные полимерные матрицы - полиакрилнитрильное волокно, наполненное тонкодисперсным катионитом КУ-2 (Ag), и поликапроамидные мембраны (Hg, V). Метод определения серебра с использованием оптического сенсорного анализатора ОСА-ТМ основан на сорбции его из азотнокислых растворов объемом 5-50 мл при скорости пропускания 5-10 мл/мин на диск полиакрилнитрильного волокна,наполненного катионообменником КУ-2, с последующим детектированием серебра в фазе сорбента хлорфенолазороданином при 490 нм. Наблюдаемое изменение окраски от желтой (реагент) до ярко красной (комплекс серебра с хлорфенолазороданином) . Определению не мешают тяжелые металлы.

Определение ванадия(IV,V) ртути(I,II) (визуальный тест, s_r=0,3) с использованием цветовой шкалы сравнения или количественное (по спектрам диффузного отражения, s_r <0,1) проводят сразу после сорбции в динамических условиях их окрашенных комплексов с сульфонитрофенолом М при pH 3,5 (ванадий(IV)) , с сульфонитрофенолом М в присутствии гидроксиламина при pH1,5 (смешанолигандный комплекс ванадия(V), 650 нм) и тиродином в присутствии ацетат-ионов при pH 3 (ртуть(I,II), 580 нм) на поверхность дисков поликапроамидной мембраны. Предварительно было установлено,что практически количественная сорбция окрашенных комплексов ванадия(IV,V) и ртути (I,II) соответственно с сульфонитрофенолом М, с сульфонитрофенолом М в присутствии гидроксиламина и тиродином в присутствии ацетат-ионов при равномерном распределении окраски на поверхности сор-

бента наблюдается в интервале концентраций 10^{-6} - 10^{-9} М из объемов 5-50 мл. В случае ванадия переход окраски на поверхности носителя от малиновой в голубую, в случае ртути- от желто-розовой в сине-фиолетовую Определению ванадия не мешают Hg, Ag, Ni и др. элементы. При определении V(V) допустимо присутствие 20-кратного избытка V(IV). Определению Hg не мешают V, Pb Ni, Zn и др. элементы.

19С16

ПРОТОЧНОЕ СОРБЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАФТАЛИНА, БИФЕНИЛА И АЦЕНАФТЕНА В ВОДАХ

Л.А. Олиферова, М.А. Статкус,
З.Л. Баскин, Г.И. Цизин, Ю.А. Золотов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет. 119992 Москва, Ленинские горы, tsisin@analyt.chem.msu.ru

Предварительное сорбционное разделение и концентрирование органических соединений улучшает метрологические характеристики жидкостно-хроматографического определения этих соединений в водах и растворах. Удобен динамический вариант сорбции, легко автоматизируемый и позволяющий быстро достигать высоких коэффициентов концентрирования.

Для концентрирования гидрофобных органических веществ из водных растворов предложены новые сорбенты на основе фторопластов (фторопласт-3,4, сополимеры тетрафторэтилена и этилена, винилидена и другие). С использованием математических моделей динамики сорбции рассчитаны оптимальные условия извлечения нафталина и других ПАУ на этих сорбентах. Найдены условия количественной десорбции соединений водно-ацетонитрильными растворами. Показано, что объем концентрата в потоке при десорбции с фторопластовых полимеров существенно меньше, чем при десорбции с силикагеля С18 и сверхсшитого полистирола.

Предложены и реализованы схемы соединения жидкостных магистралей для проточного сорбционно-хроматографического определения соединений в водах с вычленением зоны концентрата из потока элюента, с «накоплением» концентрата в начале хроматографической колонки и с введением концентрата в хроматографическую колонку подвижной фазой.

Разработан проточный автоматизированный сорбционно-хроматографический метод определения ПАУ в питьевой и природных водах. Показано, что 20 мин концентрирования соединений на колонке с фторопластовым сорбентом обеспечивает снижение пределов обнаружения этих соединений по сравнению с прямым определением в 200 раз.

Секция 20.
Анализ объектов окружающей среды

Устные доклады

20У1

ЕДИНЫЙ ПОДХОД К АНАЛИТИЧЕСКОМУ КОНТРОЛЮ ВОЗДУХА И ВОДЫ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В.И. Отмахов, Е.В. Петрова

634050 г. Томск, пр. Ленина,36, ТГУ, химический факультет, кафедра аналитической химии, otmah@mail.tomsknet.ru

Из всех объектов окружающей среды (ОС) непосредственному и наиболее сильному воздействию техногенных нагрузок подвергаются воздух и поверхностные воды. Для эколого-аналитического контроля этих объектов применен метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС), позволяющий одновременно определять содержание большого числа тяжелых и токсичных металлов в широком интервале концентраций с приемлемой точностью.

Объекты ОС характеризуются многообразием химического состава, широкой вариабельностью содержания макро- и микроэлементов. Эти особенности учитывают атомно-эмиссионные методики анализа поверхностных вод, промышленных и атмосферных аэрозолей, при разработке которых реализован единый аналитический подход. Он заключается в извлечении металлов из воздуха (в процессе пробоотбора) и вод (в процессе концентрирования) на органическую матрицу (фильтр или сорбент), последующий перевод их на графитовый коллектор путем минерализации органического материала одним из подходящих способов и анализ полученного минерального остатка методом АЭС с использованием государственных стандартных образцов на основе графитового порошка СОГ-21 или СОГ-28. С целью более полного соответствия концентрата анализируемых проб образцам сравнения по физико-химическим характеристикам необходим учет сложного и неоднозначного влияния макрокомпонентов аэрозолей воздуха (Si, Al, Ca, Mg, Fe) и поверхностных вод (Ca, Mg) на аналитический сигнал микроэлементов, обусловленного изменением параметров плазмы дугового разряда. При анализе вод подобраны такие условия сорбции, при которых элементы-примеси сорбируются сильно основным анионообменником АВ-17-8, а матричные элементы остаются в растворе. При анализе аэрозолей воздуха определены интервалы варьирования концентраций Si, Al, Ca, Mg, Fe. Добавление к зольным остаткам проб 5% хлорида натрия нивелирует влияние переменного количества матричных элементов, создавая компромиссные условия для анализа проб, различных по химическому составу.

Стендовые сообщения

20С2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АММОНИЙНОГО АЗОТА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

И.В. Каранди, М.М. Бузланова

ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН , 119991 Москва ул.Вавилова д.28, Тел./факс 135-93-52 / (095)135-50-85, margaret@ineos.ac.ru

Присутствие ионов аммония и аммиака в природных водах является результатом жизнедеятельности микроорганизмов и разложения белковых веществ. Наиболее распространённым методом определения аммонийного азота в питьевых и природных водах является фотометрический метод с использованием реактива Несслера, основанный на образовании жёлто-коричневых продуктов при взаимодействии аммиака с тетраиодмеркуратом калия в щелочной среде. Известен также фотометрический метод, основанный на получении окрашенных соединений при взаимодействии аммиака с фенолом или тимолом в щелочной среде в присутствии гипохлорита натрия.

Разработан метод фотометрического определения аммонийного азота в питьевых и природных водах на основе реакции с нингидрином. Нингидрин используется в аналитической химии как реагент для фотометрического определения первичной аминогруппы в органических соединениях. Нами показано, что реагент может быть успешно применён для определения содержания аммонийных солей в природной воде. При малых содержаниях аммонийного иона на уровне ПДК (1,5 мг/л) при нагревании в присутствии нингидрина исследуемые растворы приобретают жёлтую окраску.

Метод не требует предварительного концентрирования и по чувствительности не уступает общепринятым методам (ε = $2{,}4\times10^4$). В отличие от реактива Несслера, предложенный реагент безопасен в экологическом отношении.

20С3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Н.М. Алыков, В.В. Шакирова

Астраханский государственный университет, . 414056. Астрахань, ул. Татищева, 20-а, svv_2004@mail.ru

Ингибиторы кислотной коррозии (ИКК) представляют собой катионные поверхностно-активные вещества, легко разрушаемые при их взаимодействии с веществами, вызывающими коррозию.

Нами установлено, что различные ИКК легко сорбируются из водных растворов или эмульсий сорбентом СВ-10, представляющем собой продукт нехимической переработки опок Астраханской области. Емкость сорбента по отношению к ИКК в среднем достигает величины 20 мг/г. С использованием сорбента СВ-10 разработана методика определения в сточных водах ингибиторов кислотной коррозии Виско 904-NIK, Сепакорр-5478, Додиген – 4482. Для этого из водного раствора ИКК поглощают сорбентом СВ-10. При промывании сорбента водой, соляной кислотой с концентрацией до 0,1 моль/л ИКК с сорбента не элюируется. Это позволяет очистить ИКК практически от всех веществ, которые были сорбированы вместе с ИКК. Если сорбент с находящимся на его поверхности ИКК поместить в раствор, содержащий хромазурол S (ХАС), соль алюминия (алюмокалиевые квасцы) и этанол, то сорбент окрашивается в синий цвет. Это связано с тем, что на поверхности сорбента образуется трехкомпонентное соединение (ТКС), содержащее в своем составе ХАС, Al и ИКК с соотношением компонентов 4:1:1. После промывания этанолом окраска сорбента сохраняется, т.е. ТКС не разлагается, однако при этом с него смываются не вошедшие в реакцию хромазурол S и алюминий. При действии на сорбент, на поверхности которого находится ТКС, 2 М раствора соляной кислоты ТКС разрушается и хромазурол S переходит в раствор. О количестве ИКК можно судить по оптической плотности раствора хромазурола S, перешедшего в раствор.

Методика определения ИКК может быть применена в мониторинге объектов окружающей среды, а также для удаления ИКК из воды различных источников. Она обладает высокой чувствительностью, избирательностью и более стабильными метрологическими характеристиками, чем методики, используемые в настоящее время.

20С4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЛОКУЛЯНТА К-580 В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ

Ю.М. Дедков*, С.Ю. Кельина**

** Московский государственный областной университет, Москва, 107005, ул. Радио, д. 10а, j13021936@yandex.ru*
*** Украинский государственный морской технический университет, Николаев, Украина*

Применение флокулянтов (высокомолекулярных полиэлектролитов) позволяет значительно интенсифицировать процессы коагуляции, осаждения и очистки в целом. Наиболее широкое использование при очистке вод хозяйственно-бытового назначения нашли катионные полиэлектролиты. Однако они являются умеренно токсичными и обладают кумулятивными свойствами. Для большинства флокулянтов, выпускаемых и используемых в России, ПДК для питьевой воды установлены на уровне 0,1–0,4 мг/дм^3.

В настоящей работе разработана экспрессная фотометрическая методика определения остаточного количества флокулянта К-580 (от 0,5 мг/дм^3) в хозяйственно-бытовой сточной воде с помощью реагента бромкрезолового пурпурного. Спектрофотометрические характеристики цветной реакции следующие: $\Delta\lambda$ = 150 нм, ε' (массовый коэффициент поглощения) $2{,}94\cdot10^4$. Интервал pH выполнения реакции 4,5 ÷5,5.

Типичные компоненты водопроводной воды определению не мешают.

Определенные сложности представляет приготовление разбавленных растворов флокулянтов. Мы разработали лабораторный процесс получения разбавленных (< 0,1 %) растворов флокулянтов серии А-617 (К-555, К-580, К-105 и др.

20С5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОННОГО ФЛОКУЛЯНТА Mf-368 В ВОДАХ С ПОМОЩЬЮ *О,О'*-ДИОКСИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

С.Ю. Кельина*, Е.А. Стукал*, Ю.М. Дедков**

** Украинский государственный морской технический университет, Николаев, Украина*
*** Московский государственный областной университет, Москва, 107005, ул. Радио, д.10а, j13021936@yandex.ru*

Катионные флокулянты торговых марок Zetag и Magnafloc (Ciba) широко используются для очистки вод различных типов и для обезвоживания осадков. Они относятся к умеренно токсичным с выраженным кумулятивным действием веществам, и определение их остаточных содержаний в очищенных водах является актуальной задачей. Для большинства этих коагулянтов ПДК установлены на уровне 0,1–0,4 мг/дм^3 для питьевой воды и 0,01 мг/дм^3 и ниже – для природных вод.

Мы изучили возможность определения флокулянта Magnafloc 368 (Zetag 7568, Fixacol 131) – низкомолекулярного (ММ<1 млн.) сополимера диметиламина и аллилхлорида, аналога отечественного флокулянта ВПК-402.

В качестве реагентов исследовали *о,о'*-диоксиазосоединения, в частности, сульфонитразо Э. Определены спектрофотометрические характеристики реакции сульфонитразо Э с К-555: λ_R= 520 нм, λ_{acc} = 600 нм, $\Delta\lambda$ = 80 нм, $\varepsilon' = 2{,}3\cdot10^4$, интервал pH, при котором возможно определение, составляет 4,0 –7,6. Минимально определяемая концентрация флокулянта составляет 1 мг/дм^3.

Для повышения чувствительности определения сопоставлены методы предварительного концентрирования: вымораживание, экстракция, отгонка воды, сорбция на катионитах, полиуретане, полистироле и гидроксидах алюминия. Вымораживание приводит к потерям флокулянта вследствие его сорбции на поверхности льда, экстракция неприменима вследствие большой гидрофильности флокулянтов. Катиониты образуют с флокулянтами прочные ассоциаты.

Наиболее пригодной в случае определения флокулянтов с помощью *о,о'*-диоксиазосоединений оказалась сорбция на гидроксиде алюминия с последующим растворением осадка и переведением сорбированных флокулянтов в небольшой объем. Приводится методика определения флокулянта на уровне ПДК. Правильность результатов проверена методом «взято – найдено».

20С6

НОВЫЙ МЕТАЛЛОИНДИКАТОР НА ИОН БАРИЯ

М.Ш. Арабов*, Ю.М. Дедков**, Н.В. Корсакова***

** Астраханский газоперерабатывающий завод, Астрахань.*
*** Московский государственный областной университет, Москва, 107005, ул. Радио, д.10а, j13021936@yandex.ru*
**** Институт геохимии и аналитической химии и. В.И. Вернадского РАН. Москва, ул. Косыгина, д. 19.*

Для определения сульфат-иона часто используют титрование солями бария. При этом качество методики во многом зависит от применяемого индикатора на ион бария. До настоящего времени наиболее употребительными были ортаниловый К и нитхромазо. Цветная реакция первого более контрастна, но синтез реагента сложен и реагент труднодоступен. Нитхромазо взаимодействует с барием в более кислых средах (pH 2–3), что удобно для выполнения определения, но его реакция существенно менее контрастна. Достоинством реагента является также существенно более простой его синтез.

В то же время показано, что контрастность реакций 2,7-бисазозаме-щенных хромотроповой кислоты существенно улучшается при введении в молекулу в качестве второй диазосоставляющей остатка метаниловой кислоты (анилин-3-сульфокислота). Поэтому мы синтезировали новый реагент – аналог нитхромазо, содержащий в молекуле остаток метаниловой кислоты – ортаниловый НМ. Предполагалось, что новый реагент сохранит все достоинства нитхромазо (сравнительно высокая кислотность среды при выполнении определения, доступность синтеза), но будет давать с ионом бария существенно более контрастную реакцию.

Комплексообразование бария с ортаниловым НМ протекает в 60%-ном водном ацетоне в области pH 2 – 3. В этих условиях образуется комплекс 1:1, величина $\Delta\lambda$ = 100 нм, $\varepsilon = 3{,}4.10^4$. В присутствии формальдегида и ЭДТА определению не мешают ионы аммо-

ния (300-кратное количество), кальция, алюминия, железа(III), сульфит-иона (5–15 кратные количества). Методика позволяет определять до 20 мг/дм^3 сульфат-иона. Методика применена в анализе питьевых, природных и сточных вод.

Работа частично выполнялась по гранту РФФИ 04-03-32689а.

20С7

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ МЕДИ(II)

В.С. Болгова

Астраханский государственный университет, Россия. 414000. г.Астрахань. ул.Татищева 20-А, svv_2004@mail.ru

Для изучения адсорбции меди из водных растворов использована фотометрия. Аналитический сигнал представляет собой спектр поглощения в водных растворах соединений Cu (II) с рубеановодородной кислотой (РВК) при pH 6. В качестве сорбента использовали размолотые опоки Астраханской области, имеющие размеры частиц от 3 до 5см в поперечнике. Последние представляют собой алюмосиликаты, содержащие до 85% SiO_2, до 13% Al_2O_3, остальное – карбонаты кальция и магния, оксиды железа, титана, хрома. Изучены следующие характеристики сорбционного процесса: влияние pH; изотермы сорбции в статическом варианте; кинетика сорбции.

Полученные результаты использованы для методики определения содержания меди в воде различных источников с использованием РВК и поверхностно-активного вещества ОП-10.

Результаты исследований: диапазон pH сорбции 4-9; константы статической сорбции, рассчитанные по Ленгмюру – $K_{278}=5\cdot10^2$, $K_{298=}1\cdot10^3$, термодинамические функции - ΔH=23,751 кДж/моль, ΔS_{298}=137 Дж/моль·К, ΔG_{298}= – 17,087 кДж/моль; предельная емкость сорбента равна 6,4 мг/г.

Изучение кинетики сорбции показало, что из 10^{-4} М растворов адсорбция ионов меди при избытке сорбента проходит на 90 % за 30 секунд, на 99 % за 2 минуты и 99,99 % за 30 минут.

Десорбция меди с сорбента протекает удовлетворительно при обработке сорбента с адсорбированной на нем меди 5-10 % раствором поваренной соли и 0,1 М раствором уксусной кислоты. Разработанная методика определения меди в воде характеризуется следующими параметрами: нижняя граница, определяемых содержаний 0,01 мг/дм^3, линейность градуировочного графика сохраняется в пределах 0,005-0,1 мг/дм^3, относительная ошибка определения составляет ±10 %. Методика использована для определения содержания меди в воде открытых водоемов, емкостях сезонного регулирования и сточных водах нефтехимических предприятий, подаваемых в емкости сезонного регулирования.

20С8

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДИАТОМИТОВЫХ НОСИТЕЛЕЙ ВОДОПОГЛОЩАЮЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ ДЛЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ВОДЕ

Д.А. Бозин, Л.В. Сапрыкин

ОАО “НИПИгазпереработка”, 350000, Краснодар, Красная, 118, bozin@rol.ru

При газохроматографическом определении нефтепродуктов в воде был использован подход, при котором проба непосредственно вводилась в инжектор хроматографа без предварительной пробоподготовки. Как известно, пламенно-ионизационный детектор не регистрирует воду, но в данном случае вода является основным веществом, и при выходе ее из колонки происходит нарушение режима работы детектора. На практике это проявляется в виде размытого пика. Нами был проведен ряд экспериментов по определению нефтепродуктов в воде с использованием диатомитовых хроматографических носителей с нанесенными на них водопоглощающими веществами – $CaCl_2$ и $Mg(ClO_4)_2$. В качестве модельного объекта использовали приготовленные растворы бензина и дизельного топлива в воде. На этих модельных смесях изучалось поведение модифицированных хроматографических носителей при различных температурах в изотермическом режиме.

Удовлетворительные результаты получились лишь при использовании в качестве водопоглощающего средства $Mg(ClO_4)_2$. В диапазоне температур от 70 до 130°С при определении бензина в воде регистрировался классический хроматографический пик; в случае

дизельного топлива наблюдался более широкий пик, по форме напоминающий выход нескольких неразделившихся компонентов. При использовании в качестве модификатора $CaCl_2$ вода выходит рядом с углеводородами и нарушает режим работы детектора, что делает аналитический сигнал неинтерпретируемым. Такое различие в поведении модификаторов можно объяснить тем, что перхлорат магния начинает терять кристаллизационную воду при температуре 145–147°С. Ниже этой температуры перхлорат магния эффективно стабилизирует количество паров воды, попадающих в детектор в единицу времени, и вода не мешает определению углеводородов. Хлорид кальция начинает терять кристаллизационную воду уже при 30°С и вследствие этого не может стабилизировать количество паров воды, попадающих в детектор в условиях проведения эксперимента.

20С9

БЕССТАНДАРТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ ИЗМЕРЕНИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ В ИК- И УФ-ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА

Л.Ф. Павленко, Н.В. Дейниченко, Н.С. Анохина, Т.Л. Клименко, А.А. Кленкин

Азовский НИИ рыбного хозяйства, 344007, г.Ростов-на-Дону, ул.Береговая, 21/2, riasfp@aanet.ru

Большинство используемых в настоящее время методов определения нефтепродуктов в объектах природной среды ограничивается, согласно принятому ещё в 1968 г. специалистами ряда стран решению, регистрацией количества только углеводородной фракции.

Надежность результатов определения углеводородов наиболее распространенными оптическими методами зависит от соответствия состава используемого стандарта составу углеводородов, выделенных из исследуемых объектов. Обеспечить такое соответствие практически невозможно, так как углеводороды различных сортов нефти и нефтепродуктов представляют собой очень сложную и разнообразную смесь соединений отдельных классов, обладающих существенно различающимися между собой свойствами. Так, парафино-нафтеновые углеводороды обладают способностью поглощать в ИК-области спектра, ароматические – в УФ- области спектра, полициклические ароматические (трех- и более ядерные) углеводороды способны люминесцировать.

Для повышения точности определения углеводородов предлагается методика, основанная на измерении поглощения в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра углеводородов, выделенных методом тонкослойной хроматографии. Одновременное фотометрирование в ИК- и УФ- областях спектра позволяет учитывать как парафино-нафтеновую, так и ароматическую фракции углеводородов независимо от их соотношения в исследуемой пробе. Метод не требует стандартного образца для построения градуировочного графика, т.к. количество углеводородов рассчитывается по формуле, установленной по результатам исследований 16 образцов различных сортов нефти и нефтепродуктов.

20С10

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ СНЕГОВОГО ПОКРОВА ПРОМЗОНЫ УФЫ

В.И. Сафарова, А.Т. Магасумова, Л.К. Шихова, Г.И. Теплова, Е.Б. Галактионова

Управление государственного аналитического контроля, 450104, г. Уфа, ул. Российская, 21, ugak@bashnet.ru

Промышленные предприятия нередко являются виновниками образования локальных очагов загрязнения поверхностных вод. Особую тревогу вызывает состояние водных объектов, находящихся в районах крупных нефтехимических предприятий, деятельность которых может вызвать их загрязнение опасными токсикантами.

Река Шугуровка, протекающая по территории, примыкающей к промплощадкам ОАО «Уфахимпром», «Уфаоргсинтез», ЛПДС «Черкассы» и др., впадает в р.Уфа выше водозабора. Поэтому экологическое состояние этой реки требует постоянного внимания со стороны природоохранных служб.

Исследование воды р. Шугуровка неоднократно проводилось при аварийных ситуациях на вышеперечисленных предприятиях, создающих опасность экстремально высокого загрязнения реки.

Важную роль в формирования состава воды р. Шугуровка играют природные факторы.

Одним из таких факторов является состав снегового покрова на водосборной территории реки, так как промплощадки предприятий расположены выше поймы р. Шугуровка.

Отбор проб снега в пойме реки был проведен в третьей декаде марта (по окончании снегостава) на участках, расположенных в санитарно-защитной зоне предприятий. Снег отбирался на расстоянии от 30 до 1000 м от береговой линии реки.

В пробах определялись основные анионы и катионы, тяжелые металлы и органические соединения. Анализы снеговой воды проводились с использованием спектрофотометрического, атомно-абсорбционного, хроматографического и хромато-масс-спектрометрического методов.

Минеральный состав снеговой воды представлен в основном NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, Ca^{++}, Mg^{++}, Na^+, K^+. Тяжелые металлы обнаружены на уровне чувствительности методов. В снеге найдены также органические загрязняющие вещества – фенол, крезолы, хлорированные фенолы и другие галогенсодержащие соединения.

20C11

НОВЫЙ БИОТЕСТ НА СОДЕРЖАНИЕ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА

А.Д. Кондратьев*, О.А. Шпигун**

** ФГУП «Центр эксплуатации объектов наземной космической инфраструктуры»*
*** МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, 119992 Москва, Ленинские горы, МГУ, химический факультет, тел. (095) 939-1382;* shpigun@analyt.chem.msu.ru

В настоящей работе сформулирован новый подход к исследованию токсических свойств несимметричного диметилгидразина (НДМГ), а также близких ему по свойствам веществ, и их биотестирование. Этот подход базируется на недавно обнаруженной высокой биологической активности активных форм кислорода (АФК), которые могут возникать в процессе окисления НДМГ.

Принципиально новым оказалось то обстоятельство, что организм использует АФК, которые синтезируются не в тканях, а находятся во внешней среде, что является основой для биотестирования. Присутствие АФК во внешней среде абсолютно необходимо – их удаление из воздуха приводит к гибели животных. Наиболее представительным АФК является пероксид водорода. В работе сделана попытка проследить влияние НДМГ на АФК (H_2O_2) в водных системах, с целью продемонстрировать влияние одного из важнейших антропогенных факторов загрязнения среды на уровень «внешних» гармонов-медиаторов в водных системах.

Изучение влияния очень низких концентраций НДМГ (на порядок ниже ПДК) на содержание пероксида водорода дало неожиданный результат – низкие концентрации НДМГ вызывают резкое повышение стационарного уровня H_2O_2 в системе, в тоже время более высокие концентрации НДМГ оказывают гораздо меньший эффект.

Секция 21.
Аналитические приборы

Стендовые сообщения

21С1

ЗАРУБЕЖНОЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ С ПРОГРАМНЫМ ОБЕСПЕЧЕНИЕМ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ

И.И. Краснов

Тюменский Государственный Нефтегазовый Университет, 625000 г. Тюмень, ул. Володарского 36

В настоящее время для исследования термодинамических характеристик и фазового поведения пластовых углеводородных систем получили широкое применение безртутные полнофункциональные лабораторные установки. Основными мировыми производителями аналитического комплексного оборудования для экспериментального моделирования нефтяных, газовых и газоконденсатных систем (PVT-соотношений) являются: Франция – Vinci Technologies, США – Chandler Engineering и Temco Inc, Канада – компания Oilphase-DBR. Объединяет выше перечисленные экспериментальные установки фазовых превращений наличие у них програмного обеспечения (управление с компьютера) для автоматизации выполнения PVT – исследований и сбора данных. Высокоточное измерение точки росы и визуальное наблюдение поверхности раздела фаз.

Преимущество установки фирмы Vinci Technologies заключается в том, что программа управления снабжена интерактивными пиктограммами, что позволяет выполнять исследования со сбором данных автоматически, которые отражаются графически и записываются в файл электронной таблицы. Использование подвижного ИК-детектора для определения поверхности раздела газ-нефть и газконденсат и замера объема жидкой фазы с высокой точностью. Недостатком этой установки является то, что ячейка высокого давления объемом 500 мл не позволяет выполнять газоконденсатные исследования в широком диапазоне значений конденсатогазового фактора.

Установки производства США имеют модульную конструкцию с двумя ячейками высокого давления, одну из которых можно снимать и проводить как нефтяные так и газоконденсатные исследования. Модульность конструкций позволяет встраивание дополнительных приборов, таких как капиллярный вискозиметр, плотномер в линии, акустический анализатор фазовых переходов и т.д.

21С2

НОВАЯ АППАРАТУРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ТАБАЧНОГО СЫРЬЯ И ТАБАЧНОЙ ПРОДУКЦИИ (по итогам Международной выставки ТАБЭКСПО-2003)

А.Б. Урюпин, Л.М. Фомина

Центральное экспертно-криминалистическое таможенное управление ГТК РФ

Рутинная практическая работа по идентификации табачного сырья и табачной продукции в таможенных целях неизбежно требует использования контрольно-аналитического оборудования, соответствующего мировым стандартам. Более 5 лет в ЦЭКТУ ГТК РФ (ранее – Центральная, затем Главная таможенная лаборатория) находится в успешной эксплуатации ряд специальных приборов, разработанных зарубежными фирмами для табачной промышленности. Текущая информация о процессе совершенствования подобного рода аппаратуры содержится в труднодоступных специализированных изданиях, но в наиболее концентрированном виде представлена на Международных выставках, посвященных табаку. Свидетельством этому служат отдельные материалы фирм-участниц выставки ТАБЭКСПО-2003 (Барселона, Испания), ставшие доступными авторам настоящей публикации.

Список участников ТАБЭКСПО-2003 содержит наименования десятков фирм, производящих оборудование для табачной промышленности [1]. На специальном производстве приборов контроля качества табачной продукции сосредоточено внимание существенно меньшего числа производителей. Среди них следует назвать в первую очередь следующие фирмы:

- CERULEAN (измерения и системные решения для производства сигарет и фильтров; лабораторное и аналитическое обслуживание)
- BORGWALDT Technik GmbH и BORGWALDT-KC (курительные машины – ротационные и линейные, разнообразное оборудование для исследования параметров табачной продукции)

- SODIM (тестирование сигарет по техническим характеристикам – давление, влага, набивка, масса, твердость,плотность)

1. Дмитриев А.С. // Tobacco Ревю. 2003. N 6.

21С3

РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ И ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ПРИБОРЫ ЦКБ "ФОТОН" и ОАО "КОМЗ"

Ю.Н. Салаев, А.И. Пеньковский, Д.Д. Хамелин, В.И. Верещагин

ГУП ЦКБ "Фотон", 420075, Казань, Станционная, 2, photon@ mi.ru

В ЦКБ "Фотон" разработан ряд лабораторных, портативных и промышленных рефрактометров под шифром ИРФ, в которых используется связь измеренного показателя преломления N_λ^t или дисперсии с количеством содержания в продукте сахаров, белков, солей, экстракта, СОМО, алкоголя, а также ряд поляриметров, сахариметров под шифром ИГП-01 (для медицины), АП-05, ПИКС (для промышленности), ИПЛ-456 (для науки), с помощью которых измеряют концентрацию оптически активных веществ в растворах, наведенное двойное лучепреломление в жидкостях и в прозрачных твердых веществах.

Основные характеристики упомянутых аналитических приборов сведены в таблицу.

Название, тип, назначение	Диапазон измерения	Погрешность измерения	Длина волны, нм	Масса кг	Габариты мм
ИРФ-454Б2М лабораторный	$N_D = 1{,}25-1{,}7$ S%=0-85%	$\pm 1\cdot10^{-4}$ ±0,15%	589	3,1	170x115x270
ИРФ-470 портативный	$N_D = 1{,}3-1{,}52$	$\pm 2\cdot10^{-4}$	589	0,8	40x40x230
ИРФ-472 лабораторный	$N_D = 1{,}3-1{,}7$ S%=0-100%	$\pm 1\cdot10^{-4}$ ±0,2%	589	5	250x200x210
ИРФ-471ЭВ проточ., водка	$A_o = 30-60\%$	±0,2%	589	5	350x140x140
ИРФ-471С проточ., спирт	$A_o = 90-98\%$	±0,2%	589	5	350x140x140
ИРФ-474 проточный	$N_D = N_{Do} + \Delta N_x$ $\Delta N_x = \pm 740\cdot10^{-5}$	$\pm 3\cdot10^{-5}$	589	5	350x140x140
ИРФ-478 лабораторный	$N_D = 1{,}3-1{,}372$ S%=0-14,2	$\pm 5\cdot10^{-5}$ ±0,04%	578	3,5	220x90x380
ИГП-01 лабораторный	C=0-10%	±0,01%	589	2,5	265x150x85
АП-05 лаб. и проточн.	S%=0-19,9%	±0,01%	589	2,5	265x150x85
ИПЛ-456 лабораторный	$\delta = 0-5^o$	±0,001º	630	2,5	265x150x85

21С4

ВОДНО-ХИМИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ПРИБОРНОГО ТИПА (ВХЛПТ-Р)

А.Г. Шматко, Ю.А. Олейникова

ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г.Сосновый Бор, Ленинградская обл., Россия, sheriff@niti.ru

Для непрерывного и периодического контроля качества рабочей среды конденсатно-питательной системы транспортных ЯЭУ используется «Водно-химическая лаборатория приборного типа», сертифицированная Госстандартом РФ в качестве средства измерений военного назначения и выпускаемая серийно ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова». Лаборатория включает в себя три измерительных канала, основанных на электрохимическом принципе действия, технические характеристики измерительных каналов приведены в таблице.

Характеристика	Канал измерения		
	NaCl (условно)	O_2	Cl^-
Диапазон измерения, мг/дм³	0 - 5,0	0 - 0,5	0 - 0,2
Дискретность показаний, мг/дм³	0,001	0,001	0,001
Основная приведенная погрешность, %	2,5	6	5
Время установления показаний, мин.	1	3	10

Функционирование концентратомера основано на измерении активной составляющей поляризующего переменного тока и преобразовании ее (с учетом известной температурной зависимости удельной электрической проводимости чистой воды) в соответствующее значение концентрации NaCl. Принцип действия кислородомера основан на измерении в потенциостатическом режиме предельного диффузионного тока восстановления молекулярного кислорода, возникающего между индикаторным (катод) и вспомогательным (анод) электродами амперометрической ячейки за счет ЭДС внешнего источника, и преобразовании этого тока с учетом известной температурной зависимости сигнала в соответствующее значение концентрации растворенного кислорода. Прин-

цип действия хлоридомера основан на измерении в режиме нулевого тока ЭДС гальванического элемента без жидкостного соединения, составленного из двух мембранных твердоконтактных электродов, обладающих существенно различающейся чувствительностью к хлорид-ионам, и преобразовании указанной ЭДС с учетом ее экспериментально найденной температурной зависимости в значение массовой концентрации хлорид-ионов. Нормальное функционирование первичного преобразователя хлоридомера достигается стабилизацией кислотности анализируемой среды на его входе на уровне 4,0 ÷ 4,2 ед. pH за счет предвключенного диализного элемента.

ВХЛПТ-Р имеет блочное стационарное исполнение, составные части функционально объединены в единые электрическую и гидравлическую схемы и собраны на общей несущей раме. Показания всех трех измеряемых величин выводятся параллельно в виде четырехзначной информации на цифровые индикаторы.

21С5

ХРОМАТОГРАФ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗО- И Н-ПАРАФИНОВ C_8–C_{13} В НЕФТЕПРОДУКТАХ

В.М. Немец, Б.В. Столяров*

НИИ Физики Санкт-Петербургского государственного университета
**НИИ Химии Санкт-Петербургского государственного университета, 198504, Санкт-Петербург, Петродворцовый район, ул. Ульяновская, 1, : apver@paloma.spbu.ru*

Разработан высокотемпературный газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором, оригинальной схемой газовых коммуникаций, системой управления и регистрации на базе IBM PC. Хроматографическая U-образная стальная колонка (25 см × 2,5 мм), нагреваемая электрическим током регулируемого напряжения (~ 7В, до 100 А), заключена в теплоизолирующую кассету и заполнена кондиционированным в течение суток при 400°С молекулярным ситом СаА (зернение 0,25 – 0,50 мм). Газ-носитель – азот. Расход через колонку ~ 30 мл/мин. Температура испарителя – 300 ± 5°С, температура детектора – 275 ± 5°С. Начальная температура колонки 475 ± 25°С. После дозирования пробы эта температура автоматически выдерживается в течение одной минуты (время, достаточное для элюирования изоалканов), после чего автоматически включается разогрев колонки до 600°С. Скорость разогрева 75 град/мин. Одновременно направление потока газа-носителя переключается на противоположное для быстрой отдувки н-алканов в детектор. Изменение направления потока газа-носителя осуществляется с помощью электромагнитных клапанов. Итоговая хроматограмма содержит два пика, отвечающих суммарным содержаниям изо- и н-парафинов. Программа управления хроматографом позволяет проводить регистрацию хроматограммы как в ручном, так и в автоматическом режиме. Созданные хроматограф и оригинальная аналитическая методика предназначены для определения суммарных содержаний изо- и н-парафинов C_8 – C_{23} в сырье и парекс-продуктах в диапазоне концентраций от 0,2 до 99,8 % (масс.) по каждой группе. Продолжительность разделения не превышает трех минут. Относительное стандартное отклонение результатов измерений в указанном диапазоне концентраций не хуже 0,05. Измерение содержания как изо- так и н-парафинов в области от 2 до 99,8 % (масс.) выполняется методом внутренней нормализации площадей пиков без учета поправочных множителей. Учет (автоматический) последних проводится при измерении групповых содержаний изо- или н-парафинов, менее 2% масс.

21С6

СВЕТОВОДНО-РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР ДЛЯ КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОДУКТАХ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

В.В. Берцев, В.М. Немец, Ю.А. Пиотровский, А.А. Соловьев

НИИ Физики Санкт-Петербургского государственного университета, 198504,Санкт-Петербург, Петродворцовый район, ул. Ульяновская,1, apver@paloma.spbu.ru

Разработана и изготовлена моноблочная модель портативного автоматического, световодно-рефрактометрического анализатора в виде штанги длиной 40 см, на одном конце которой расположен блок датчика, на другом - блок обработки информации и индикации. Блок датчика включает U-образный стеклянный стержень диаметром 3

мм и радиусом кривизны 10 мм (многомодовый световод). На одном торце стержня укреплен источник света, на другом - фотоприемник. Непосредственно в головке узла датчика находится термодатчик для автоматического контроля температуры жидкости. Сигналы от фотоэлемента и термодатчика подаются в узел усиления сигналов, их обработки и индикации, находящийся в верхней части анализатора. Результат измерений индицируется на дисплее микропроцессора непосредственно в единицах концентрации ароматических соединений в контролируемой среде. Анализатор имеет автономное батарейное питание напряжением 5,6 В и приводится в действие нажатием одной управляющей кнопки. Через 30 с. после нажатия кнопки на табло высвечивается результат измерения. Потребляемая мощность 3 Вт. Масса 1,5 кг. Характерный размер анализатора 40 см. Размер головки индикации 10 × 10 × 5 см. Анализатор может быть использован для контроля жидких нефтепродуктов в любой емкости, диаметр входного отверстия в которой не менее 2 см. Измерения могут быть проведены на двух диапазонах: от 0 до 10 масс.% и от 10 до 70 масс.%. Анализатор прошел лабораторные испытания в НИИ Физики СПбГУ и на ООО "Киришинефтеоргсинтез" (контроль содержания ароматических соединений в продуктах переработки нефти рафинате, катализате и их смесях).

Потенциальными потребителями анализатора могут быть предприятия нефтехимической отрасли, хранилища нефтепродуктов, автозаправочные станции, таможенная служба, автохозяйства, владельцы личного автотранспорта

21C7

ДИФФУЗИОННО-МАНОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА (H_2) В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗАХ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

В.В. Берцев, В.М. Немец, Ю.А. Пиотровский, А.А. Соловьев, В.И. Цыбуля

НИИ Физики Санкт-Петербургского государственного университета 198504, Санкт-Петербург, Петродворцовый район, ул. Ульяновская,1. : apver@paloma.spbu.ru

Для решения задачи непрерывного, автоматического контроля содержания водорода (H_2) в потоке его смеси с углеводородами (C_1 - C_6, содержание H_2 от 70 до100% об.) разработан автоматический, непрерывного действия, проточный, диффузионно-манометрический анализатор. Действие анализатора основано на высокой селективной проницаемости нагретой палладиевой мембраны относительно водорода. Его особенность состоит в применении к анализу газовых, содержащих водород и углеводороды (H_2+H_mC_n), потоков. Анализатор имеет моноблочное исполнение и состоит из трех основных узлов. Узел датчика представлен герметичной камерой, через которую протекает контролируемый газ при давлении P_1, превышающем атмосферное. Внутри камеры находится закрытая с одного конца, вакуумированная, палладиевая трубка длиной 60 мм и внутренним диаметром 2 мм, нагреваемая пропускаемым через нее током. Давление продиффундировавшего в трубку водорода P_2. Узел управления осуществляет автоматическое с необходимыми временными задержками включение всех систем анализатора и поддержание их рабочих режимов. Узел обработки и индикации осуществляет обработку сигналов, получаемых с датчиков давлений, получение искомого содержания водорода и вывод его на дисплей микропроцессора. Исследования условий измерений позволили оптимальным образом выбрать температуру палладиевой трубки, соотношение объемов ее и проточной камеры, объемную скорость контролируемого газа и его давление в проточной камере. Проведена оценка роли процессов каталитической диссоциации углеводородов с образованием H_2 на поверхности нагретого палладия. Показано отсутствие значимой роли каталитической диссоциации углеводородов в выбранных условиях.

Анализатор прошел лабораторные испытания в НИИ Физики СПбГУ и на ООО "Киришинефтеоргсинтез". Получен государственный сертификат.

21C8

СТАЦИОНАРНЫЙ СВЕТОВОДНО-РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР ДЛЯ КОНТРОЛЯ СОСТАВА ЖИДКИХ СРЕД В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

А.М. Алексеев, М.Б. Винниченко, С.А. Клемешев, В.М. Немец, С.Г. Парчевский, Д.А. Прохоров

НИИ Физики Санкт-Петербургского государственного университета, 198504,Санкт-Петербург, Петродворцовый район, ул. Ульяновская,1, apver@paloma.spbu.ru

Ограничения применения рефрактометрии для непрерывного контроля состава жидких

сред в различных технологических процессах в основном связаны с трудностями обеспечения непрерывности и автоматизации измерительного процесса. Преодолеть такого рода ограничения возможно на основе применения аналитической световодной рефрактометрии, позволяющей создавать компактные, легко автоматизируемые рефрактометры погружного типа. Основным элементом (датчиком) такого анализатора является U-образный многомодовый стеклянный световод, на одном торце которого расположен светодиод, а на другом – фотоприемник. При погружении световода в контролируемую жидкость через его боковую поверхность выходит часть излучения, величина которой зависит от соотношения коэффициентов преломления материалов световода и жидкости. Анализатор имеет двухблочное исполнение - блоки датчика и индикации. Первый блок включает в себя, кроме световода, термодатчик для непрерывного контроля температуры жидкой среды, усилители сигналов, генератор, задающий режим работы светодиода. Несущим элементом блока датчика является фланец, с помощью которого через уплотнения блок датчика крепится к технологической магистрали. Уплотнения световода, проходящего через плоскость фланца, позволяет выдерживать давление жидкости до 4 атм. Непогружаемая часть блока датчика имеет теплозащиту от нагретой технологической магистрали. Блок индикации включает и узел обработки поступающих сигналов. Индикация результатов измерения осуществляется цифровым способом в единицах концентрации (например, в случае измерения содержания сахарозы в технологических растворах при ее производстве). Модель такого анализатора прошла лабораторные испытания В НИИ Физики СПбГУ, а также испытания на технологической линии Волоконовского (Белгородская обл. РФ) завода по производству сахара.

21C9

НОВЫЕ АНАЛИЗАТОРЫ ТВЕРДЫХ, ЖИДКИХ И ГАЗООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ

В.М. Немец, А.А. Петров, В.Б. Смирнов, Б.В. Столяров

НИИ Физики Санкт-Петербургского государственного университета, 198504, Санкт-Петербург, Петродворцовый район, ул. Ульяновская, 1, : apver@paloma.spbu.ru

Разработка и изготовление аналитических систем осуществляется в нескольких структурных подразделениях Санкт-Петербургского государственного университета. В частности, ниже перечисляются разработки сотрудников физического и химического учебно-научных центров, а также НИИ “Российский центр лазерной физики” СПбГУ.

1. Анализаторы твердых проб
   - 1.1. Сканирующий лазерно-абляционный анализатор твердых неметаллических проб с атомно-абсорбционным детектированием малых примесей металлов с пределами обнаружения, составляющими в зависимости от физико-химических свойств вещества пробы и определяемых компонентов диапазон от 10^{-5} до 10^{-3} масс.%.
   - 1.2. Анализатор порошковых неметаллических проб с их электротермической атомизацией и атомно-абсорбционным детектированием примесей металлов с пределами обнаружения для разных металлов от 10^{-5} до 10^{-3} масс.%.
2. Анализаторы жидких проб.
   - 2.1. Лазерно-флуоресцентный, световодный с погружным датчиком анализатор для определения суммарного содержания нефтепродуктов в техногенных и природных водах с пределом обнаружения $5\cdot10^{-5}$ масс.%.
   - 2.2. Световодный, автоматический, погружного типа стационарный рефрактометр с дистанционно разделенными блоками датчика и индикации для контроля технологических процессов в пищевой, нефтеперерабатывающей и фармацевтической отраслях.
   - 2.3. Световодный, автоматический, погружного типа, переносный рефрактометр для контроля общего содержания ароматических соединений в

бензинах и других продуктах нефтехимического производства в диапазоне от 0,5 до 70 масс.%.

2.4. Двухцветный, световодный, автоматический, погружного типа лабораторный рефрактометр для дисперсиометрического контроля состава нефтепродуктов. Возможна разработка и изготовление трехцветной модели..

2.5. Универсальный сканирующий спектрофотометр для автоматического контроля состава и идентификации жидких проб. В качестве аналитического сигнала могут быть использованы сигналы флуоресценции, светопоглощения и рефракции.

2.6. Автоматизированный с компьютерным управлением высокотемпературный газовый хроматограф для определения относительного содержания изо- и нормальных парафинов в сырье и продуктов нефтепереработки.

3. Анализаторы газообразных проб.

3.1. Автоматизированный, спектрально - абсорбционный анализатор потока азот-водородной смеси на содержание аммиака в диапазоне от 0,1 до 10 об.%.

3.2. Автоматический непрерывного действия газоразрядный эмиссионно-спектральный анализатор для контроля аргона высокой чистоты на содержание азота с пределом обнаружения 10^{-4} об.%. Газоанализатор может быть использован как для анализа баллонного аргона, так и для контроля аргона на технологической линии его очистки, разливки и применения.

3.3. Проточный, диффузионно-манометрический, автоматический, непрерывного действия анализатор смесей водорода (H_2) с углеводородами на содержание выодорода (H_2) в диапазоне от 50 до 100 об.%. Анализатор может быть использован как для анализа проб технологического газа отобранных в баллоны, так и для непрерывного контроля газа на технологической линии.

Ряд из перечисленных разработок внедрен или в настоящее время внедряется. Внедрения осуществлены или осуществляются на предприятиях газоперерабатывающей, нефтеперерабатывающей и пищевой отраслях промышленности. По заявкам потребителей возможно изготовление анализаторов и разработка на их основе аналитических методик под конкретные задачи контроля технологических процессов, а также задачи геологического, природоохранного и экологического характера.

21C10

РЕНТГЕНОВСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ КОМПАНИИ SHIMADZU

К.Г. Щербаков

Предст-ство Shimadzu , Москва, пл. Европы,2, тел. 941-82-90, shimsmo_ksh@mosbusiness.ru

Комплекс рентгеновского оборудования Shimadzu включает в себя энерго- и волнодисперсионные рентгенофлуоресцентные спектрометры последовательного и одновременного действия и рентгеновские дифрактометры.

В 2003 году компания выпустила на рынок новую серию энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометров, характеризующихся минимальной площадью анализа, хорошей воспроизводимостью результатов определения элементов (в том числе лёгких), возможностью анализа образцов без стандартов и пробоподготовки – микрорентгенофлуоресцентный спектрометр **μEDX-1200/1300/1400**.

В спектрометре применён принцип поликапиллярной оптики (патент Японии), позволяющий сфокусировать рентгеновское излучение трубки в пучок диаметром 50 мкм и тем самым повысить интенсивность возбуждающего излучения на несколько порядков по сравнению с оборудованием, в котором для получения пучков малых диаметров применяют коллиматоры.

Модели μ-EDX-1200/1400 позволяют определять элементы с Al по U, модель 1300 – с **Na** по **U**. Максимальный размер пробы составляет 300x400x40 мм. Внутри камеры для анализа образец можно перемещать с помощью «мыши» компьютера на расстояния 100x100 мм. Определения проводят в воз-

душной среде, ***без применения вакуума***. Определение лёгких элементов на воздухе стало возможно за счёт максимального приближения детектора к пробе: у модели 1300 это расстояние равно **1.5 мм**, у моделей 1200/1400 – **6 мм**. Для охлаждения детектора в моделях 1200/1300 применяют жидкий азот, в модели 1400 охлаждение происходит без жидкого азота *по эффекту Пелтье*. Для оптимизации определения элементного состава в комплект включено 5 первичных фильтров рентгеновского излучения. Трансмиссионный детектор позволяет провести съёмку образца в рентгеновских лучах на просвет. Фокусировка в одной точке осей детектора, поликапиллляра, цифровой камеры проводится автоматически.

Основное достоинство спектрометра – анализ в точке диаметром **50 микрон**. Путем сканирования образца проводят картирование элементов, входящих в состав образца, с возможностью их наложения, встроенная цифровая камера позволяет получить на экране монитора одновременно изображение анализируемого участка и его элементный состав с распределением ***каждого элемента*** .Помимо указанных возможностей, спектрометр позволяет проводить «обычный» качественный и количественный элементный анализ с использованием методов фундаментальных параметров, калибровочных кривых, матричной коррекции, позволяет определять толщины и состав покрытий и плёнок.

Многолетний опыт в области рентгеновского аналитического приборостроения позволил компании создать уникальный со многих точек зрения **последовательный волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр XRF-1800**

Отличительными особенностями спектрометра XRF-1800 являются:

- впервые в мире для волновых спектрометров: картирование элементов с шагом 250 микрон при одновременном наблюдении за анализируемым участком с помощью встроенной цифровой камеры (**патент**)

- качественный/количественный анализ с использованием линий высших порядков (**патент**)

- определение толщины и элементного состава неорганических покрытий и полимерных плёнок методом фоновых фундаментальных параметров с использованием Комптоновского рассеяния (**патент**)

- качественный и количественный анализа за 2,5 минуты в диапазоне Be – U за счёт ультравысокой скорости сканирования

- испытанная надёжная система подача образца на откидываемой штанге

Спектрометр укомплектован рентгеновской трубкой 4 кВт с окном 75 мкм, имеет 5 первичных фильтров, 5 апертур различного диаметра (500 мкм, 3, 10, 20, 30 мм). В прибор может быть установлено 10 кристаллов-анализаторов, вращающихся в 2-х направлениях. Для коррекции высоких скоростей счёта автоматически подключается аттенюатор. Количественный анализ выполняется методами фундаментальных параметров и калибровочных кривых с учётом матричной коррекции. Метод фундаментальных параметров для коммерческих моделей рентгенофлуоресцентных спектрометров *впервые был внедрён* корпорацией **SHIMADZU**. Спектрометр имеет два счётчика – проточный пропорциональный для лёгких элементов и сцинтилляционный для тяжёлых.

Секция 22.
Другие актуальные проблемы аналитической химии

Устные доклады

22У1

ЭЛЕМЕНТНЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ИНЭОС РАН — КЛАССИКА И СОВРЕМЕННОСТЬ

А.Г. Буяновская, Р.У. Таказова, Л.В. Гумилева, И.Г. Бараковская, О.Л. Лependина, В.С. Михайловская, С.Л. Дзвонковский

Институт элементоорганических соединений им А.Н. Несмеянова РАН, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28, analyst@ineos.ac.ru

Элементный органический анализ (ЭОА) принадлежит к числу основополагающих методов определения элементного состава, а также установления чистоты органических и элементоорганических соединений (ЭОС) и полимеров на их основе. Именно поэтому лаборатория микроанализа (ЛМА) была предусмотрена А.Н. Несмеяновым как сервисное подразделение в структуре ИНЭОС с момента основания института, отмечающего в 2004 г. свой 50-летний юбилей.

В настоящее время в ЛМА ежегодно проводится несколько тысяч анализов на C, H, N, S, галогены, B, P, Si, многие металлы с использованием классических методов ЭОА (экспресс-гравиметрический анализ по Преглю-Коршун, определение азота по Дюма, галогенов и серы по Шенигеру), а также физико-химических и физических методов (спектрофотометрия, кулонометрия, полярография, рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), автоматический CHN- и CHNS- анализы).

Универсальность и надежность методик экспресс-гравиметрического анализа (ЭГ), разработанных сотрудниками ЛМА, прошла многолетнее испытание. Метод ЭГ основан на точных взвешиваниях образца ЭОС и продуктов его окислительного разложения, переводимых в соответствующие аналитические формы определяемых элементов (CO_2, H_2O, AgHal, Ag_2SO_4, зольные остатки и др.) Использование современных электронных микровесов фирмы Mettler с двумя диапазонами взвешивания позволяет значительно ускорить и облегчить все без исключения варианты ЭГ определений.

Актуальной остается задача расширения круга объектов, подлежащих автоматическому анализу. Основной тенденцией развития ЛМА является постепенное уменьшение нагрузки на трудоемкие ручные методы, которые все еще используются в ЛМА для анализа жидких, неустойчивых, трудносжигаемых веществ с постепенной заменой их на автоматический CHN- и CHNS- анализы. При этом открывается также перспектива ультрамикроанализа, когда для полноценного количественного определения 3-4 элементов требуется всего 1-2 мг образца.

Начиная с 2003 года в лаборатории успешно работает блок из двух автоматических анализаторов фирмы Carlo Erba, управляемых единой программой. Это удобный и экономически целесообразный вариант подключения приборов, который позволяет аналитику одновременно проводить CHN- и CHNS- анализы с использованием одних ультрамикровесов.

Важным звеном в работе ЛМА является недеструктивный РФА. В течение многих лет этом метод успешно используется для качественного и полуколичественного определения всех элементов от Mg до U в широком диапазоне концентраций, включая следовые. Методом РФА систематически проводятся экспрессные безнавесочные определения атомных соотношений нескольких элементов, осуществляется контроль за процессами синтеза и очистки образующихся продуктов от катализатора и др. Разработаны оригинальные методики анализа ЭОС и полимеров из растворов.

Сочетание классических и современных методов анализа, их динамическая взаимосвязь обеспечивают стабильность и являются залогом развития работы ЛМА.

22У2

МЕТОДОЛОГИЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ БЕЗ ДЕТАЛЬНОЙ РАСШИФРОВКИ СОСТАВА

А.Л. Лобачев

Самарский госуниверситет, 443011,Самара, Ак. Павлова, 1, lobachev@ssu.samara.ru

Среди многочисленных идентификационных задач, встающих перед химиками-аналитиками (входной контроль, криминалистическая и медицинская химия) в настоящее время актуальной является задача идентификации

объектов природного и синтетического происхождения с целью установления субъекта загрязнения окружающей среды, установления происхождения и подлинности материала, экспресс-диагностики заболеваний и т.д. На сегодняшний день основным путем решения таких задач является прямой метод, который заключается в проведении полного качественного и количественного анализа состава вещества и дальнейшего сравнения полученных данных с данными о веществе сравнения. При особо благоприятных условиях, например, при применении многоколоночных многодетекторных хроматографических систем либо сочетания ГХ-МС, ВЭЖХ-МС для анализа относительно простых органических объектов можно добиться полного разделения и дальнейшего количественного определения всех компонентов исследуемой смеси. Необходимым условием идентификации объекта в целом при этом является наличие всех без исключения компонентов смеси в чистом виде.

Разработана система групповой и индивидуальной идентификации веществ, позволяющая проводить однозначное отнесение объекта к группе (классу) и основанная на использовании интегральной совокупности аналитических сигналов, обработанных с помощью различных статистических методов хемометрии.

В качестве основных объектов исследования использованы образцы нефтей, моторных масел, товарные бензины, фармацевтические и наркотические препараты, материалы письма (паста для шариковых ручек). Изученные объекты характеризуются различным соотношением основных компонентов и примесей, летучей и нелетучей части, органической и неорганической составляющих. Показаны пути расширения возможностей идентификации комбинированием различных интегральных вариантов хроматографических (ГХ, ВЭЖХ, ТСХ) и спектральных (УФ-, видимая и ИК области спектра) аналитических методов.

22УЗ

СУММАРНОЕ И РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ТЕХНИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ И РАЗЛИЧНЫХ ВОДАХ

Н.М. Михалева, Е.Г. Кулапина

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, химический факультет, 410012, Саратов, Астраханская, 83, kulapinaeg@mail.ru

Широкое применение анионных поверхностно-активных веществ (аПАВ) в различных отраслях промышленности и быту обусловливает повышенное внимание к совершенствованию и развитию как методов контроля качества ПАВ, так и методов контроля за их содержанием.

Разработаны методики определения основного вещества в технических образцах сульфонола и суммарного определения аПАВ в сточных водах. Определение проводится потенциометрическим титрованием проб хлоридом цетилпиридиния с использованием ионоселективного электрода на основе ионного ассоциата цетилпиридиний-додецилсульфат. Содержание основного вещества в образцах сульфонолов составляет 40±1% и 32±2%; анионных ПАВ в сточных водах – 0,26±0,05 мг/дм^3 и 0,67±0,04 мг/дм^3 (n=3, P=0,95). Для оценки правильности полученных результатов пробы сточных вод были проанализированы экстракционно-фотометрическим методом (ПНД Ф 14.1.15-95). Показано отсутствие систематической погрешности ($s_r \le 0,05$).

Сенсоры на основе ионных ассоциатов алкилсульфатов алкилпиридиния позволяют детектировать суммарное содержание анионных поверхностно-активных веществ в искусственно загрязненных водопроводных и речных водах. Правильность определения контролировалось методом “введено-найдено” (предел обнаружения - 0,0014 мг/л, $s_r \le$ 0,14).

Показана возможность раздельного определения гомологов анионных ПАВ в различных речных водах с помощью массива 10 аПАВ-сенсоров, обладающих перекрестной чувствительностью. Обработку аналитических сигналов проводили методом искусственных нейронных сетей. Обучение нейронной сети проводилось на чистых многокомпонентных смесях. Использовались пятислойные однонаправленные нейронные сети.

Растворы для контрольного определения представляли собой искусственно загрязненные до-, три-, гексадецилсульфатами натрия пробы природной воды. Средняя погрешность определения ионов составляет от 0,2 до 12%.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 04-03-33077.

22У4

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ТАБАЧНОЙ ПРОДУКЦИИ

А.Б. Урюпин, Л.М. Фомина

Центральное экспертно-криминалистическое управление ГТК РФ, 121087, Москва, Новозаводская 11/5, ccl@gnivc.customs.ru

Краткий обзор достижений в области анализа табачного сырья и табачной продукции на основе современных инструментальных методов, включая хроматографию и ПИА. Дана сравнительная характеристика аппаратуры для подготовки и отбора пробы при механическом прокуривании курительных табачных изделий с использованием компьютеризованной машины RM-20 (*Боргвальдт*, Германия). Показана роль актуализированных классических методов «мокрой» химии при экспресс-идентификации табачной продукции в таможенных целях. Отсутствие нормативной методической документации в ряде случаев препятствует применению современных аналитических методов при исследовании нестандартных объектов, например заменителей табака.

22У5

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГРАФИТОВ И КОМПЛЕКСОВ С ПЕРФТОРАРОМАТИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

В.П. Фадеева, В.Д. Тихова, О.Н. Никуличева

Новосибирский институт органической химии им.Н. Н.Ворожцова СО РАН, 630090Новосибирск, пр.Лаврентьва, 9 fadeeva@nioch.nsc.ru

Широкое распространение фторсодержащих соединений и их использование в различных областях промышленности, косметике и медицине ставит перед аналитиками важную задачу точного определения их основного состава. Все эти весьма разнообразные по своим индивидуальным свойствам соединения, как правило, имеют и общее свойство - они отличаются необычайной термической и химической устойчивостью, что и делает их сложными для анализа. Для осуществления количественного элементного анализа этих веществ на содержание основных элементов (углерода, водорода и азота) необходимо решить две основные проблемы:

- добиться полного разложения вещества;
- количественно удалить из зоны анализа фтор и его соединения, мешающие определению основных элементов.

Решение данных проблем заключено в использовании разработанных нами оксидно-каталитических добавок, которые способствуют как полному окислению вещества благодаря наличию в них оксидов переходных металлов, являющихся активными катализаторами доокисления, так и поглощению мешающих фторсодержащих продуктов благодаря наличию SiO_2 и PbO, которые при высокой температуре взаимодействуют с ними, не позволяя им выходить из зоны окисления.

Эффективность предложенных композиций подтверждается и тем, что для получения градуировочных коэффициентов не требуется приближение количественного элементного состава анализируемого и стандартного образца, т.к. по нашим данным для диапазонов содержания азота от 0.3 до 60%, углерода от 0.3 до 90 %, водорода от 0.3 до 12% зависимость градуировочных коэффициентов от массовой доли элемента отсутствует, а содержание фтора до 60% не мешает определению основных элементов – углерода, водорода и азота.

22У6

КОМПАКТНЫЙ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗАТОР СУММАРНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

В.Г. Филоненко, Б.К. Зуев

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ул. Косыгина 19 zuev@geokhi.ru

Стандартные методы определения суммарного содержания органических веществ в воде - ХПК и ООУ – требуют затрат времени, реактивов (в т.ч. солей серебра), анализ длителен, необходимы токсичные и дорогостоящие реактивы, а его результаты зависят от солевого состава пробы.

Предложен альтернативный метод анализа вод на суммарное содержание органических веществ в воде. Отличие метода заключается в высокотемпературном сухом сжигании органических компонентов пробы в среде с низким парциальным давлением кислорода. Суммарное содержание органических веществ вычисляется по расходу окислителя (кислорода) на единицу объема пробы и выражается в мг O_2/л пробы. В качестве детектора кислорода в потоке используется кулонометрический сенсор на основе диоксида циркония. Сочетание высокой селективности такого типа сенсоров с кулонометрическим режимом работы обусловливает высокие метрологические характеристики метода.

Разработан макетный образец анализатора, компактный и адаптированный для использования в стационарном и в переносном варианте [1]. Прибор имеет предел обнаружения (по ХПК) 10 мг O_2/л, а диапазон измерения составляет от 10 до 1500 10 мг O_2/л. Время анализа 5 минут, стоимость определения низкая, т.к. единственным расходным материалом является аргон. Преимуществом метода является малый объем пробы, что позволяет анализировать не только водные пробы, но и водные вытяжки из почвы, микробиологические пробы и определять органические пленки на поверхности воды [2].

1. Филоненко В.Г. Экспресс-метод мониторинга суммарного содержания органических веществ в воде. // Дисс. канд. хим. наук 03.00.16. и 02.00.02. Москва. 2003. 122с.
2. Зуев Б.К. , Коваленко В.В. , Кульбачевская Е.В. , Оленин А.Ю. , Ягов В.В. Определение концентрации нефтепродуктов и масел в пленках на поверхности воды с помощью твердоэлектролитного анализатора // Журн. аналит. химии. 2001. Т.56. №5. С. 543-547.

22У7

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА В ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. КИНЕТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

С.Ю. Доронин, Р.К. Чернова

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская 83, химический факультет, :
DoroninSU@mail.ru, ChernovaRK@info.sgu.ru

Рассмотрены теромодинамические и кинетические характеристики реакций определения органических соединений с участием ПАВ: конденсации первичных ароматических аминов (ПАА) и альдегидов; окислительной конденсации N,N-диметил-п-фенилендиамина и ПАА с образованием индаминов. Выделены равновесные и неравновесные процессы. Для неравновесных процессов (образование азокрасителей, индаминов, аци-форм нитрозамещенных гидразонов) определны величины растворимости и ПР, степень дисперсности частиц аналитических форм, $K_{дисс.}$ реактантов в предмицеллярных и мицеллярных средах.

Показано, что для неравновесных процессов оптические эффекты в мицеллярных микрореакторах ПАВ преимущественно связаны с увеличением растворимости аналитических форм. Для равновесных процессов (образование оснований Шиффа) существенное улучшение оптических характеристик обусловлено каталитическим действием мицелл анионных ПАВ (АПАВ), что приводит к 1000-кратному ускорению реакций вследствие концентрирования реакционноспособных форм реактантов. Рассчитаны коэффициенты распределения реактантов между водной и мицеллярной фазами, константы скоростей реакций. Приведен пример фотометрической реакции образования аци-форм нитрозамещенных гидразонов, применяемой в фотометрическом анализе карбонильных соединений и осуществляемой в среде органических растворителей при нагревании. Разработанная методология существенно упрощает аналитический процесс: реакция протекает без нагревания с образованием стабильных и агрегативно устойчивых растворов. Для исследованных типов реакций разработана методология направленного изменения оптических характеристик аналитических форм с помощью микрореакторов - мицелл ПАВ; позволяющая стабилизировать и повысить агрегативную устойчивость растворов, увеличить диапазон определяемых содержаний, снизить предел обнаружения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 04-03-33077.

22У8

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Б.Д. Кабулов*, О.Н. Рузимурадов*, Д.Ш. Шакарова**, К.А. Ахунджанов**, О.А. Шпигун***

** Узбекский республиканский научно-технологический комплекс «Фан ва Тараккиет», Узбекистан, 700174, г. Ташкент, ул.М. Гашба, 7а.* kabulov@rambler.ru
*** Институт химии и физики полимеров АН РУ, Узбекистан, 700128, Ташкент, А. Кадыри, 7б.*
**** Московский государственный университет*

Развитие нанотехнологий позволит найти новые подходы к решению многих научных

проблем в химии и физике конденсированных состояний, биологии, материаловедении и технике. Благодаря развитию различных физико-химических методов анализа, таких как сканирующая микроскопия и аналитическим методам оптического сканирования удалось наблюдать химические процессы и микроскопические структуры в разных системах с недостижимым ранее разрешением. Новейшие аналитические методы дают возможность детально изучать микроскопическое строение анализируемых объектов и химических процессов на молекулярном уровне. Молекулярный дизайн позволяет решать вопросы связанные с регулированием размеров, формы, структуры и морфологии, а также изучить вопросы связываемости молекул, надмолекулярных образований нанообъектов и наноструктурных материалов с различными свойствами.

Важное место в синтезе наноматериалов занимает золь-гель технологии, которые с помощью молекулярного дизайна позволяют решать ряд вопросов создания наноматериалов. Золь-гель метод предлагает ряд преимуществ, такие как одностадийный синтез и получение многокомпонентных продуктов. Использование золь-гель технологии при получении наногибридных материалов позволяет получать сорбенты имеющие функциональность не только на поверхности, но и внутри матрицы. Этот факт определяет появление дополнительных активных центров в сорбенте, ответственных за межмолекулярное взаимодействие при хроматографических разделениях и придает сорбенту новые свойства.

На примере ряда наногибридных сорбентов с различной функциональностью, полученных по золь-гель технологии показана возможность получения нового поколения сорбционных материалов для хроматографии. Приведены данные по изучению свойств наногибридных сорбентов (поликапроамидных, полиакрилонитрильных, хитозановых, цирконильных) и примеры практического применения для ВЭЖХ и ВЭТСХ.

22У9

ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОНЬЯКОВ И ВИСКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

А.В. Калач*, Н.Ю. Страшилина**

** Институт МВД России, Воронеж, 394065 Воронеж, пр-т Патриотов, 53; andrey_kalach@mnogo.ru;*
*** Государственная технологическая академия, Воронеж, 394000 Воронеж, пр-т Революции, 19*

В настоящее время наблюдается все больше число случаев фальсификации коньячной продукции. Зачастую ныне действующие методики установления возраста коньяка основаны на определении лишь 2 – 3 компонентов древесины, при этом не учитывается целый ряд важных показателей. Производство некачественных коньячных изделий также сопровождается все более изощренными способами маскирования нежелательных органолептических признаков и введением добавок, позволяющих «состарить» коньяк. Все это обусловливает необходимость разработки новых надежных и экспрессных методик для выявления случаев фальсификаций коньячных изделий.

Предложена методика идентификации коньяков и виски методом капиллярного электрофореза. За маркеры качества коньяка приняты содержания сиреневого, синапового и коричного альдегидов. Исследованы коньяки «Бастион» (Россия), «Ахтамар» (Армения), «Черный аист» (Молдавия), «Отар», «Мартель», «Реми Мартен», «Готье» (Франция), виски «Джим бим черный», «Джим бим белый» (США), «Джони Уокер, ред лейбл», «Белая лошадь» (Шотландия).

Содержание альдегидов в исследуемых образцах коньяка и виски проводили на приборе для капиллярного электрофореза «Капель– 105» (Люмэкс, Санкт – Петербург). Пробы анализировали в фосфатном буфере pH≈7,4 при λ = 348 нм, напряжении 25 кВ, температуре 20 °С, давлении 30 мБар, время ввода пробы составляло 16 с. Обработку полученных результатов проводили в программе «Мультихром–1.5» («Амперсанд», Москва).

Исследованы также фальсификаты коньяков на основе спиртовых экстрактов яблони, вишни и сливы. Сопоставление результатов анализа коньяков по содержанию сиреневого, коричного, синапового альдегидов с принятым эталонным содержанием маркеров позволяют судить о степени фальсификации

коньячной продукции. Разработанная методика экспрессна, проста в аппаратурном оформлении.

Стендовые сообщения

22C10

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ТРИФЕНИЛСИЛАНОЛА

Е.Е. Бобрешова* Р.З. Мусин**, В.И. Гаврилов***, И.Х. Ризванов**, Р.Р. Мусин***

** ОАО « Казаньоргсинтез », 420051 г. Казань, ул. Беломорская, 101*

*** Институт органической и физической химии им.А Е.Арбузова КНЦ РАН, 420088 г. Казань, ул. Арбузова, 8, :musin@iopc.kcn.ru*

**** Казанский государственный технологический университет, 420015 г. Казань, ул. К. Маркса, 68*

Присутствие примесей органических соединений в промежуточных продуктах технологического процесса получения катализатора может отрицательно влиять на физико-химические параметры катализатора, снижая его активность.

В связи с этим разработаны хромато-масс-спектрометрическая и масс-спектрометрическая методики определения примесей в промышленных образцах трифенилсиланола (ТФС), который используется при получении хромсодержащего катализатора полимеризации этилена. Произведен количественный и качественный анализ компонентов проб из трех промышленных партий ТФС. На основании полученных данных сделано заключение о составе этих продуктов. Установлено, что продукт представляет собой смесь, состоящую из трифенилсиланола с примесью тетрафенилсилана, гексафенилдисилоксана и их кислородсодержащих аналогов. Этот вывод основан на фракционировании пробы и связанном с этим изменением интенсивностей пиков ионов при повышении температуры ампулы-испарителя системы ввода масс-спектрометра, а также анализе данных хромато-масс-спектрометрии.

Идентификацию компонентов проб проводили по компьютерному каталогу масс-спектров NIST, версия 1.6. Отсутствующие в каталоге масс-спектры соединений идентифицированы посредством анализа масс-спектра с использованием фрагментарной модели ионизации веществ по характеристическим пикам спектров с учетом валентности элементов, входящих в состав молекул.

22C11

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ(II) В СТОЧНЫХ ВОДАХ КРАСИЛЬНО-ОТДЕЛОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА

А.А. Неборако, О.В. Баранов, К.А. Ковальский

Московский государственный текстильный университет им. А.Н.Косыгина, 119991 Москва М.Калужская д.1, 27-96@rambler.ru

Определение ионов меди(II) в технологических растворах и сточных водах текстильных производств является актуальной аналитической задачей. На красильно-отделочных фабриках при колорировании тканей методом печати ионы меди попадают в сточные воды из ванн меднения, в которых восстанавливаются медные валы, а также из красильных ванн и промывных вод.

Инверсионная вольтамперометрия является одним из перспективных методов современной аналитической химии, что обусловлено высокой чувствительностью метода, экспрессностью, простотой аппаратурного оформления, относительно невысокой стоимостью оборудования. Метод позволяет определять 5 мкг/л меди и применим в некоторых случаях, когда определение другими методами затруднено.

Исследованы условия определения меди(II) в растворах красителей кислотного синего 2К, прямого голубого и прямого зеленого. Измерения проводились на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест-ВА» (НПП «Экоников-Эксперт, г.Москва). Применяли трехэлектродную электрохимическую систему с дисковым углеситалловым рабочим электродом диаметром 3 мм, хлорид-серебряным электродом сравнения и платиновым вспомогательным электродом.

Установлено, что изменение концентрации красителя от 0.5 до 2 мг/л не оказывает существенного влияния на параметры аналитического сигнала меди(II), а при дальнейшем увеличении концентрации красителя высота и площадь пика Cu(II) уменьшаются. При содержании красителя в растворе свыше 5 мг/л определение Cu(II) затруднено. Вероятно это связано с влиянием красителя на формирование ртутной пленки на поверхности рабочего электрода.

Результаты определения меди в растворах красителей кислотного синего 2К, прямого голубого и прямого зеленого методом вольтамперометрии совпадают с результатами определения, полученными методом атомной абсорбции.

22C12

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ В КАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФЕНИЛФЛУОРОНА В ДВУХФАЗНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

Т.Г. Джераян, В.М. Шкинев, А.М. Резник*, А.Н. Митронов*, В.К. Карандашев **

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, 119991 Москва, ул. Косыгина, д.19, dzherajan@mail.ru
**Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, 119571 Москва, пр. Вернадского, д.86*
***Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, 142432 Черноголовка*

Задача извлечения и концентрирования галлия из карбонатных растворов алюминиевых производств весьма актуальна. Для экспресс –контроля содержания галлия в пробах удобно использовать фотометрический метод определения.

Цель работы - поиск фотометрического реагента для извлечения галлия, установление оптимальных условий экстракции из карбонатных сред и разработка прямого экстракционно-фотометрического метода определения галлия.

Гидроксилсодержащие ксантеновые красители, называемые кратко триоксифлуоронами, используются для определения галлия при pH 4, а для наиболее доступного из них фенилфлуорона (Phen), упоминается о комплексообразовании галлия при pH 7-8.

С использованием ИСП МС и спектрофотометрического методов найдено, что оптимальной для извлечения и определения галлия является система ПЭГ 2000 (13,3 мас.%) - K_2CO_3 (13,3 мас.%) - фенилфлуорон. Показано, что коэффициент распределения галлия в этих условиях составляет более 100, степень извлечения - 100% (при соотношении фаз ПЭГ/соль равном 1/2. Максимум поглощения комплекса галлия с фенилфлуороном в экстрактах находится при 570 нм, реагента - при 530 нм. Методом изомолярных серий найдено соотношение галлия и фенилфлуорона в комплексе: Ga : R = 1:2. Прямолинейность градуировочного графика сохраняется в интервалах концентраций галлия 0,08 - 3,2 мг/л (солевой фазы).

Показана возможность прямого определения галлия из щелочных сред (pH 12-14) в присутствии 5-кратных количеств алюминия дифференциально-фотометрическим методом.

22C13

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИММУНОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ

Р.М. Варламова, Н.Ю. Ильичева, Э.П. Медянцева, Г.К. Будников

Казанский государственный университет, Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18, Regina.Varlamova@ksu.ru

Иммунологические реакции в настоящее время все чаще используются для целей чувствительного и селективного определения широкого круга биологически активных веществ. Большинство иммунохимических методик разрабатываются для определения анализируемых смесей в водной среде. Возрастает интерес к иммунореакциям в органических и водно-органических средах, поскольку многие вещества, в частности пестициды, гидрофобны и хорошо растворяются в органических растворителях.

На примере определения пропанила представлены результаты исследований иммунологических реакций как в водных, так и в смешанных водно-органических средах с объемной долей растворителя (этанола, ацетонитрила, ацетона) 10%. Установлено, что присутствие органических растворителей снижает чувствительность иммуноопределений по сравнению с водной средой на 1-1,5 порядка.

На примере определения симазина установлены условия проведения иммунохимических определений с предварительным концентрированием и разделением с помощью антител иммобилизованных на промышленно изготовленных нитрат целлюлозных мем-

бранах и амперометрического детектирования (разные типы холинэстеразных биосенсоров, в том числе и на основе планарных платиновых электродов).

Установлено, что для образования иммунного комплекса пестицид-иммобилизованные антитела необходимо не менее 5 минут. На данной стадии исследования показано, что наиболее полное разрушение иммунного комплекса наблюдается при использовании раствора HCl с добавлением 0.15 М раствора NaCl (pH=4). Оптимальное время разрушения – 20 минут. Дальнейшее увеличение времени действия реагентов не приводит к возрастанию степени разрушения иммунного комплекса. Показана возможность концентрирования симазина из его разбавленных растворов (в области концентраций 10^{-9} - 10^{-10} М) с помощью иммобилизованных антител.

22C14

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ В СИСТЕМАХ С ГИДРОФИЛЬНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИСКУССТВЕННЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ

С.И. Нифталиев, Я.И. Коренман

Воронежская государственная технологическая академия, 394000 Воронеж, пр. Революции, 19; korenman@vgta.vrn.ru

Современная теория растворов не позволяет априори коли-чественно оценить экстрагирующую активность гидрофильных рас-творителей в отношении органических соединений. Для прогно-зирования экстракционных параметров ароматических кислот в системах с частично или полностью растворимыми в воде экстра-гентами нами применена искусственная нейронная сеть, обучаемая по алгоритму обратного распространения ошибки.

Для обучения нейронной сети применяли три вида входных данных и учитывали:

- свойства ароматических кислот;
- свойства растворителей (экстрагентов);
- свойства кислот и растворителей.

Входными параметрами для обучения нейронной сети служили:

по первому виду:

- константа ионизации кислоты в воде pK_a;
- температура плавления $T_{пл}$, °С;
- молекулярная масса кислоты;
- характер заместителя и его положение в молекуле кислоты;

по второму виду:

- параметр полярности Кирквуда-Борна;
- параметр поляризуемости Лоренца-Лорентца;
- плотность энергии когезии;
- нормализованный параметр полярности Димрота-Райхарда;
- поверхностное натяжение;
- растворимость экстрагента в воде;

по третьему виду: все перечисленные параметры первого и второго видов.

Универсальная нейронная сеть, учитывающая свойства распределяемых кислот и экстрагентов, применена для прогнозирования коэффициентов распределения ароматических кислот, относительная погрешность не более 2 %.

22C15

РАЗДЕЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ И МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ ДИАЛИЗОМ ЧЕРЕЗ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ

М.В. Рожкова, И.С. Першина, О.А. Селиванова

Воронежский университет, Россия, 394006, Воронеж, Университетская пл., 1, common@chem.vsu.ru

Проведена оценка возможности разделения электролитов и неэлектролитов диализом с ионообменными мембранами МК-40 и МА-40. В качестве модельного неэлектролита использована глюкоза, для очистки которой от минеральных ионов после гидролиза крахмала обычно используют реагентный ионообменный метод, в то время как применение безреагентных мембранных методов разделения является более перспективным.

На скорость переноса глюкозы влияют концентрация ее и минеральных солей, а также тип мембраны: диффузия глюкозы из ее растворов всегда больше через анионообменную мембрану МА-40, чем через катионообменную мембрану МК-40.

Небольшое содержание сильного электролита (0.01 и 0.05М NaCl) в растворе глюкозы способст-

вует разрыхлению мембран и увеличению транспорта глюкозы через них, в то время как сами минеральные ионы из-за потенциала Доннана в этих условиях через мембраны практически не переносятся. Минеральная добавка приводит также к уменьшению величин коэффициентов распределения глюкозы, за счет чего снижается удерживание молекул глюкозы мембранами и наблюдается рост ее диффузионного потока. Способствует этому также увеличение влагосодержания мембран, находящихся в контакте с растворами глюкозы, содержащими минеральные добавки, по сравнению с растворами, не содержащими минеральных примесей.

Эффективность разделения диализом глюкозно-солевых растворов оценивали по величинам их коэффициентов разделения. Максимальная величина коэффициента, равная 51, на мембране МК-40 наблюдается для эквимолярной (0.05М) смеси глюкозы и хлорида натрия. Хорошее разделение имеет место для разбавленных 0.05М растворов глюкозы, содержащих хлорид натрия в интервале концентраций от 0.01 до 0.40М. Однако в концентрированных (1.0М) растворах глюкозы разделения ее и хлорида натрия практически не происходит. Поэтому диализ с ионообменными мембранами как метод разделения электролитов и моносахарида глюкозы в основном может быть рекомендован для использования в аналитических целях.

22C16

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ГИБРИДНЫХ ЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО СИЛИКАГЕЛЯ И ЦИРКОНИЛ-ХЛОРИДА

Б.Д. Кабулов*, К.А. Ахунджанов*, О.Н. Рузимурадов*, Д.Ш. Шакарова*, Н.Д. Бурханова**, С.М. Югай**, Г.В. Никонович**, О.А. Шпигун***

** Узбекский республиканский научно-технологический комплекс «Фан ва Тараккиет», Узбекистан, 700174, г. Ташкент, ул.М. Галиба, 7а. kabulov@rambler.ru*

*** Институт химии и физики полимеров АН РУ, Узбекистан, 700128, г. Ташкент, ул.А. Кадыри, 7б.*

**** Московский государственный университет, Москва*

В последние время большой интерес представляет создание гибридных сорбентов наноразмеров, позволяющих сочетать разнообразные свойства в одном материале.

Проведены ИК-спектроскопические, рентгенографические, оптические и электронно-микроскопические исследования образцов микросферического силикагеля (МСС), образца МСС, модифицированного раствором цирконил-хлорида и наногибридного сорбента, полученного при гидролитической поликонденсации полиэтосисилаксана (ПЭС) в присутствии раствора $ZrOCl_2$ разной концентрации. Рентгенографические исследования сорбентов МСС+ $ZrOCl_2$ показали, что для всех образцов характерна аморфная структура, хотя $ZrOCl_2$ имеет кристаллическую структуру с большим количеством рефлексов (основные при 20 = $21,6^0$; $22,8^0$; $27,8^0$; $28,1^0$; $42,3^0$), которая, однако, не проявляется, очевидно за счет взаимодействия компонентов в процессе получения, соответственно, аморфизации $ZrOCl_2$. Это коррелируется с ИК-спектроскопическим данными, которые указывают на изменения в области 360 $см^{-1}$ и 3400 $см^{-1}$, соответствующие полосам поглощения силанольных (SiOH) и гидроксильных групп, интенсивность которых уменьшается вплоть до исчезновения при увеличении содержания $ZrOCl_2$, особенно в процессе совместной полимеризации, что предполагает возможность сшивки между компонентами.

Анализ микроскопических данных показал, что для всех образцов характерны сферической формы частиц, размеры которых не изменяются в процессе обработки водой и другими растворителями. Это подтверждает существенную степень сшивки, независимо от способа получения исследованных сорбентов. На электронно-микроскопическом уровне на поверхности сорбентов выявляется тонкая наноструктура в виде мелких зерен удлиненных СЭ (100-500 нм) форма, размеры и анизотропия которых меньше и однороднее для синтезированного гибридного сорбента.

22C17

ИСТОЧНИК МИКРОПОТОКА ПАРОВ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А.С. Бородков, А.А. Гречников, А.Н. Могилевский

Институт геохимии и аналитической химии им.В. И.Вернадского РАН, 117975, г. Москва, ул. Косыгина д.19, k2asoft@mail333.com

Разработаны источники постоянного микропотока паров веществ, позволяющие, в частности, градуировать высокочуствительные

газоанализаторы в лабораторных и полевых условиях. Источники созданы на основе массочувствительных пьезоэлектрических резонаторов объемных акустических волн и других пьезопреобразователей. Работа источников основана на испарении (или сублимации) части пленочного покрытия электродов резонатора, приводящего к изменению массы покрытия. Последнее оценивается по соответствующему изменению собственной частоты колебаний резонатора. Для регулирования скорости испарения резонатор оборудован микронагревателями.

Оценены основные факторы, определяющие возможность создания источников микропотока химических соединений. Для источников ряда малолетучих соединений последние растворяли в подходящем растворителе и в таком виде наносили на рабочую поверхность резонатора. Определены диапазоны массовых нагрузок резонаторов, а также температур и давлений, при которых потоки веществ остаются постоянными в достаточно широком временном интервале. Для создания постоянного микропотока веществ с относительно высокой летучестью (в том числе жидких) предложено в качестве покрытий использовать композиционные слои, состоящие из инертной матрицы и заданного вещества. Определены критерии выбора таких матриц. Аналогичную методику предложено применять и для получения сверхмалых (порядка 10^9-10^{10} молекул/с) потоков.

Разработаны композиционные слои для формирования микропотоков алифатических и ароматических аминов, взрывчатых веществ, а также ряда наркотических соединений. В качестве инертных матриц предложено использовать модифицированные кремнийсодержащие полимеры. Показано, что путем выбора материала и температуры матрицы можно регулировать поток вещества в пределах от 10^9 до 10^{14} молекул/с.

Приведены экспериментальные данные, иллюстрирующие зависимости величин потоков тринитротолуола, алкиламинов и кофеина от времени, температуры и давления.

22С18

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА

Е.В. Турусова, И.В. Пардасова, Е.И. Додин

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, 428915 Чебоксары, Московский пр.15.
kiv@chuvsu.ru

Олово и его соединения являются вредными веществами, попадающими в воздух, воду и пищевые продукты. Недостатками многих методов, используемых для определения олова, являются дороговизна оборудования и длительность пробоподготовки.

Предложен селективный метод определения олова, не требующий дорогостоящего оборудования, основанный на отгонке его в виде гидрида в поглотительный сосуд, содержащий определенное количество йода, восстанавливающееся гидридом до иодида. За изменением концентрации йода в поглотительной ячейке судили амперометрически с двумя поляризованными электродами. Этот метод фиксирования точки эквивалентности позволяет непосредственно следить за полнотой отгонки гидрида олова. Стабилизация тока в цепи свидетельствует о полноте отгонки. О концентрации олова в пробе судили по изменению силы тока, пропорциональному изменению концентрации йода в процессе поглощения гидрида. До анализа проводили холостой опыт со всеми реактивами, кроме олова. По изменению силы тока судили о количестве примесей в реактивах.

Этим методом проанализирована крупа. Пробоподготовку проводили по методике [1]. Озоленную пробу крупы количественно переводили в колбу для отгона. Отгон осуществляли по методике [2]. Содержание олова составило 0,93мг/кг ($n=4$, $p=0,95$, $s_r \leq 10\%$).

Метод отличается достаточно высокой чувствительностью и прост в выполнении.

1. ГОСТ-26929-86/ Подготовка проб. Минерализация для определения токсичных элементов / с.2-20.

2. ГОСТ-26930-86/ Продукты и напитки, пищевые и вкусовые / с.34-40.

22С19

АНАЛИТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ В ЦКП ИВТЭ УрО РАН

В.С. Беляев, В.Н. Стрекаловский

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, Екатеринбург, С. Ковалевской 22, Vstrek@ihte.uran.ru

В Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН проводятся систематиче-

ские исследования в двух направлениях: разработка основ новых электрохимических технологий получения металлов, сплавов, различных соединений с участием расплавленных солей и исследование и получение устройств с целью преобразования химической энергии топлива в электрическую.

В связи с этим ежедневными задачами лаборатории физико-химических методов анализа являются: количественное определение элементов (основных и примесных) в смешанных галогенидах и оксидах, различных плавах и керамике, металлах и сплавах; исследование фазового состава в различных средах; исследование поверхностных и глубинных образований; распределения элементов.

Для решения указанных задач создан аппаратный комплекс, позволяющий решать указанные проблемы, в который входят: атомно-абсорбционный (Перкин-Эльмер) и плазменно-эмиссионный спектрометры (OPTIMA-4X00 DV), рентгенодифракционная аппаратура, макро- и микроспектрометры комбинационного рассеяния света (Microprobe MOLE и Renishaw 1000), растровый электронный микроскоп (JSM 5900 LV), рентгеновские микронализаторы- дифракционный КАМЕБАКС и энергетический-OXFORD с программой INCA ENERGY 200. Наличие такого комплекса позволило резко увеличить (по сравнению с классическими методами) производительность труда аналитиков, решать задачи многоэлементного анализа, более детально исследовать нестехиометрические соединения, выполнять необходимые исследования “in situ”. В сообщении приведены примеры целенаправленного использования методов и аппаратуры.

22C20

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА В МОНОКРИСТАЛЛАХ $CdGeAs_2$ МЕТОДОМ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ

Л.И. Очертянова, С.Ф. Маренкин, С.Г. Михайлов

Институт общей и неорганической химии им.Н. С.Курнакова РАН, Москва 119991, ГСП-1, Ленинский пр-т, 31, ochert@igic.ras.ru

Монокристаллы $CdGeAs_2$, легированные марганцом, получены направленной кристаллизацией по методу Бриджмана. В качестве исходных компонентов использованы порошки из высокочистых монокристаллов $CdAs_2$ и Ge. Марганец использован марки 99,9 % масс.. Для исследований и анализа было выращено два монокристалла с исходным содержанием марганца 0,5 (I) и 1,5 (II) % масс. В кристалле (1) после роста не наблюдалось потерь по массе и, по данным РСА, он являлся монокристаллическим с малым количеством структурных дефектов и р-типом проводимости. Кристалл (II) на 2/3 длины был монокристалличным , а 1/3 (верхняя часть), согласно данным РФА, была многофазной и содержала, кроме $CdGeAs_2$, фазы марганца с мышьяком. Определение марганца по длине монокристаллов проводилось методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе ААС-303 в пламени ацетилен-воздух, на аналитической длине волны марганца 279,5 нм. Монокристаллы были разделены на 5 частей (масса 50 мг), каждая из которых растворялась в кислоте (HNO_3) при нагревании с обратным холодильником. Полученные растворы охлаждали и переносили в мерную колбу для АА-анализа. Содержание марганца по длине кристалла (1) составило 0,49 % масс. Для кристалла (11) в нижней его части распределение марганца было однородным и составило 0,9 % масс. Верхняя многофазная часть кристалла имела избыток по марганцу по сравнению с введенным содержанием и составлял 2,0 масс.%. На основании проведенного анализа сделаны следующие выводы: 1) предел растворимости марганца при комнатной температуре не превышает 0,9 % масс. ; 2) эффективный коэффициент распределения марганца в $CdGeAs_2$ при скорости кристаллизации 0,05 см/ч приближается к единице .

ААС зарекомендовал себя как простой , надежный , высокочувствительный метод для определения легирующих примесей в любых монокристаллических и поликристаллических образцах.

22C21

AB INITIO-ТРАКТОВКА ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ HOCN, HSCN, HNCO, HNCS

А.Н. Панкратов, С.С. Хмелев

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, ул. Астраханская, 83, PankratovAN@chem.sgu.ru

Тиоцианат-ион $[SCN]^-$ - амбидентный нуклеофил, важнейший осадитель и комплек-

сант в аналитической химии. Протонирование его является конкурирующим процессом по отношению к реакциям осаждения и комплексообразования. Выбор условий аналитических определений требует сравнительного анализа протолитических свойств тиоциановой кислоты и ее изоформы в сравнении с кислородными аналогами. Для оксонитридокарбоната (IV) водорода и сульфидонитридокарбоната (IV) водорода возможна таутомерия:

H-X-C≡N ⇄ H-N=C=X, где X = O, S.

Ab initio на уровнях теории RHF/6-31G*, RHF/6-31G**, MP2/6-31G*//RHF/6-31G* и MP2/6-31G**//RHF/6-31G** исследована электронная структура молекул HOCN, HSCN, HNCO, HNCS и анионов $[OCN]^-$, $[SCN]^-$. Показана более высокая термодинамическая стабильность молекул HNCO и HNCS по сравнению с HOCN и HSCN соответственно. Обоснованы ряды изменения силы протолитов: HSCN > HOCN, HNCS > HNCO, HOCN > HNCO, HSCN > HNCS. Расчеты с учетом электронной корреляции (MP2/6-31G*//RHF/6-31G* и MP2/6-31G**//RHF/6-31G**) передают общую последовательность изменения протонодонорных свойств: HSCN > HOCN > HNCS > HNCO, совпадающую с рядом уменьшения гидрофобности соединений. Учет разности энергий нулевых колебаний при энергетических оценках не сказывается на выводах об относительной стабильности таутомеров и протонодонорной способности соединений. Показательно, что реальная тенденция передается при использовании базисных наборов, не включающих диффузные функции. Подтверждена более высокая степень гидратационной стабилизации кислородсодержащего аниона по сравнению с сернистым аналогом, не определяющая, однако, последовательность изменения кислых свойств различных форм оксонитридокарбоната (IV) водорода и сульфидонитридокарбоната (IV) водорода. Сравнительная протонодонорная способность указанных кислот в водных растворах в основном определяется электронным строением и размерами их молекул и анионов $[OCN]^-$, $[SCN]^-$, но не эффектами среды.

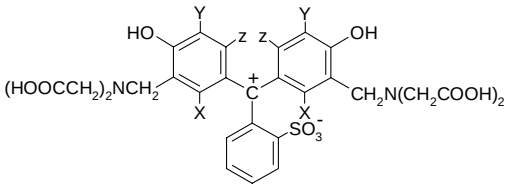
22C22

ОТКРЫТАЯ И ЦИКЛИЧЕСКАЯ ФОРМЫ СУЛЬФОФТАЛЕКСОНОВ

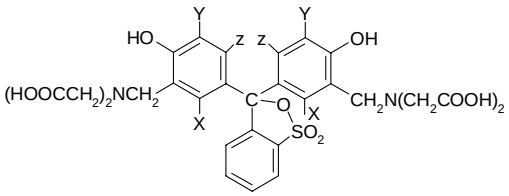
А.Н. Панкратов, А.И. Мустафин

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, ул. Астраханская, 83, PankratovAN@chem.sgu.ru

Сульфофталексоны (СФ) в принципе могут существовать как в виде цвиттер-ионов (А), так и в форме с замыканием гетероцикла (В):



А



В

I X =Y = Z = H; **II** X = Z = H, Y = Cl; **III** X = Z = H, Y = Br; **IV** X = Z = H, Y = CH_3; **V** X = Y = CH_3, Z = H; **VI** X = CH_3, Y = $CH(CH_3)_2$, Z = H; **VII** X = Y = H, Z = CH_3

На основе квантовохимического исследования показано, что для изолированных молекул циклическая форма термодинамически более стабильна, чем открытая цвиттер-ионная. Последняя, напротив, преобладает в водной среде, что установлено путем рассмотрения в явном виде кластеров, включающих молекулы СФ и 197 молекул воды и отражающих состояние молекулярных систем в реальных водных растворах. Цвиттеризация СФ в водных растворах, с одной стороны, является одной из причин наличия окраски у самих аналитических реагентов, а с другой - способствует их комплексообразованию с неорганическими катионами, хиноидизации ароматического кольца и возникновению аналитического сигнала при фотометрическом определении металлов.

22С23

АНАЛИЗ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПРОДУКЦИИ МЕТОДОМ БЛИЖНЕЙ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

С.А. Панков[1,2], А.Г. Борзенко[1]

1 Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедра аналитической химии, 119992, Москва, Ленинские горы, дом 1, стр. 3, borzenko@environment.chem.msu.ru
[2]НПФ АП "Люмэкс"

Спектроскопия ближней инфракрасной области (БИК) широко используется для решения различных аналитических задач, в том числе для анализа сельскохозяйственной продукции.

Основные достоинства этого метода:

- Экспрессность: одновременное определение нескольких компонентов проводится за 3-5 минут. Никаким другим, сопоставимым по цене оборудования и доступности методом невозможно быстро провести такой анализ продовольственной продукции. Высокая производительность приборов позволяет перейти от выборочного анализа к полному.
- Относительно низкая себестоимость пробоподготовки: не требуется реактивов и иных расходных материалов.
- Простота реализации: не требуется квалифицированного персонала и специально оборудованной лаборатории.
- В настоящее время зарубежные стандарты регламентируют метод БИК спектроскопии в качестве одного из основных для анализа сельскохозяйственной продукции. Использование этого метода регламентировано многими системами контроля качества зерна, регулирующих взаимоотношения между производителями и потребителями.

Российские и зарубежные стандарты оценки качества зерна используют различные показатели. Кроме того, климатические условия и технологии выращивания пшеницы в России сильно зависят от конкретного региона. В связи с этим качественные показатели образцов зерна из разных регионов заметно отличаются друг от друга.

В представленной работе рассмотрены некоторые особенности анализа зерна пшеницы, выращиваемой в разных регионах России, при помощи БИК спектроскопии.

22С24

АНТИПИРИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ КАК РЕАГЕНТЫ НА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯ

В.А. Истомина, Л.И. Торопов

Пермский государственный университет, ул. Букирева, 15, toropov@psu.ru

В исследованиях, связанных с фотометрическим определением металлов, большое внимание уделяется трехкомпонентным гетерополисоединениям типа фосфат-металл-молибдат, где металлом может быть титан, ниобий, тантал, церий, ванадий, индий и др. Устойчивость образующегося комплексного иона варьируется в весьма широких пределах и зависит от природы сочетающихся компонентов и условий их образования, она определяется прочностью связи Me-O-Mo и в известной мере зависит от ионного радиуса и ионного потенциала металла.

Исследованы реакции комплексообразования тройных молибдофосфатов с некоторыми антипириновыми красителями (АК). В качестве металлов, играющих роль второго центрального атома, были взяты ионы церия, сурьмы, ниобия, а АК – бис-(4-диметиламинофе-нил)-антипирилкарбинол (ХП) и бис-(4-диэтил-аминофенил)-антипи-рилкарбинол (ХЭП). Образуя хорошо растворимые соли с обычными металлокислотами, в том числе и с молибдат-ионами, АК полностью осаждают большие по объему ионы тройных молибдофосфатов. Уже 4-кратного избытка реагента достаточно, чтобы растворимость образующихся соединений понизилась до сотых долей микрограмма и не влияла на точность определения того или иного металла.

Устойчивость образовавшихся комплексов АК-P-Me-Mo ослабляется в ряду Sb(V), Nb(V), Ce(IV), что соответствует увеличению ионных радиусов и уменьшению ионных потенциалов указанных металлов. Реакция солеобразования тройных молибдофосфатов с АК сопровождается резким переходом окраски растворов из винно-красной в синюю. Возможность варьирования кислот-

ностью растворов, концентрацией молибдат-, фосфат-ионов, металлов, температурой, временем развития окраски комплексов, их устойчивостью, т.е. условиями, при которых происходит наиболее полное образование тройных гетерополисоединений, а одновременно и ассоциатов с ХП и ХЭП, делает перспективным использование АК для определения микрограммовых количеств металлов без предварительного экстракционного отделения тройных гетерополикислот, а также без избытка реагента.

22C25

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ НИТРОДИФЕНИЛАМИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ В СМЕСЯХ НЕИОНОГЕННОГО И АНИОННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

О.Н. Виссарионова, Л.И. Ворончихина

Тверской государственный университет, 170002, г.Тверь, Садовый пер., д.35, d002061@tversu.ru

Известно, что при смешении различных поверхностно – активных веществ (ПАВ) наблюдается значительное изменение поверхностно-активных свойств растворов по сравнению со свойствами растворов, содержащих индивидуальные ПАВ. При этом могут наблюдаться как явления синергизма, так и антагонизма.

В настоящей работе исследована солюбилизация очищенного дисперсного 2К красителя прочного жёлтого (2,4-динитро, 4`-гидроксидифениламин) в водных растворах смесей неионогенного ПАВ – синтамида- 5 и анионного ПАВ - лаурилсульфата натрия при 80^0С. Общая концентрация ПАВ составляла 4 г/л. Солюбилизацию красителя определяли спектрофотометрическим методом на приборе “Specol-210” после установления равновесия в системе. Измерения проводили при длине волны 365 нм.

Результаты исследования показали, что с увеличением доли лаурилсульфата натрия количество солюбилизированного красителя уменьшается (явление антагонизма). Отклонение от аддитивности свидетельствует о сложных процессах, протекающих при смешении ПАВ, вследствие образования смешанных мицелл. Уменьшение солюбилизации красителя, по-видимому, объясняется уменьшением мицеллярной массы образующихся смешанных мицелл.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 02-03-96004).

22C26

РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ИОННЫХ АССОЦИАТОВ ГЕТЕРОПОЛИКОМПЛЕКСОВ ФОСФОРА И МЫШЬЯКА С ПОЛИМЕТИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

М.И. А. Аль-Швейят, А.Б. Вишникин, Ф.А. Чмиленко

Днепропетровский национальный университет, пер.Научный, 13, Днепропетровск, 49050, vishnikin@hotmail.com

Для безэкстракционного определения ряда неметаллов (фосфор(V), мышьяк(V), кремний(IV)) все более широкое распространение находят методики, основанные на использовании ионных ассоциатов (ИА) молибденовых гетерополианионов (ГПА) с органическими красителями (ОК) трифенилметанового ряда. Для устранения влияния поглощения избытка реагента используется различие в способности к протонизации свободных ионов красителя и связанных в ИА. Эта реакция является медленной, а кроме того, сложно полностью устранить светопоглощение холостого опыта.

При использовании полиметиновых красителей (ПК) возможен принципиально другой подход. В ходе реакции ПК с ГПА структуры Кеггина в отличие от реакции с ОК других типов происходит значительное изменение спектров поглощения. При больших концентрациях получаются осадки, а для концентраций гетероатома менее 10^{-6} моль/л мгновенно образуется устойчивая мелкодисперсная, видимо, коллоидная фаза и растворы остаются стабильными в течение длительного времени. Максимум спектра ИА смещен батохромно (на 40-60 нм) по отношению к спектру красителя. Интервалы кислотности, в которых образуются ИА, определяются интервалом pH образования и устойчивости ГПА и реакциями протолиза ПК. Методами химического анализа, молярных отношений показано, что количество присоединенных катионов красителя определяется основностью ГПА. ИА изополимолибдатов с ПК обладают невысокой устойчивостью и в условиях определения не образуются.

Определению фосфора(V) не мешают большие избытки большинства ионов металлов, в том числе Cu(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III), Ti(IV) и других (вплоть до 10^4-кратного избытка). Подобраны способы маскирования влияния Al(III), As(V), Si(IV). Высокая избирательность методики при использовании ИА астразонового фиолетового с ГПА $PTi(IV)Mo_{11}O_{40}^{5-}$ ($\varepsilon_{594}=1{,}00\cdot10^5$) позволила впервые разработать методики определения фосфора в ряде цветных (латунь, бронза) и черных сплавов сразу после растворения без предварительного отделения фосфора.

22C27

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДИЯ(III) И ИРИДИЯ(IV) ПО РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ N-МЕТИЛДИФЕНИЛАМИН-4-СУЛЬФОКИСЛОТЫ ПЕРИОДАТ-ИОНАМИ

Н.А. Бурмистрова, Е.В. Капустина, С.П. Муштакова

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия, 410026, г.Саратов, ул. Астраханская 83, burmistrovana@info.sgu.ru

Дифференциальные кинетические методы применяются в химическом анализе сравнительно недавно. Как правило, в этих целях применяют некаталитические реакции. В то же время возможно определение компонентов смеси и по их каталитическому действию на ту или иную реакцию. Число окислительно-восстановительных реакций, применяющихся в настоящее время в дифференциальных каталитических методах, весьма ограничено.

Реакция каталитического окисления N-метилдифениламин-4-сульфокислоты (МДФАСК) периодат-ионами в слабокислой среде использована для дифференциального кинетического определения родия(III) и иридия(IV) без их предварительного разделения.

Одной из проблем дифференциального анализа смесей соединений являются синергетические эффекты. В связи с этим проведена оценка синергетического эффекта родия(III) и иридия(IV) в реакции окисления МДФАСК периодат-ионами. Установлено, что константа скорости реакции окисления МДФАСК периодатом калия в присутствии иридия(IV) постоянна до 50-кратного избытка родия(III). Константа скорости реакции окисления МДФАСК периодатом натрия в присутствии иридия(IV) не изменяется до соотношения Ir : Rh = 1 : 5, а в присутствии родия до соотношения Rh : Ir = 1 : 1.

Оценено влияние сопутствующих ионов на скорость реакции окисления МДФАСК периодат-ионами в присутствии смесей родия(III) и иридия(IV). Установлено, что определению не мешают 10^4-кратные количества Cu(II), Co(II), Ni(II); 10^3-кратные количества Pt(IV), Pd(II); 500-кратные количества Au(III); 10^2-кратные количества Fe(III).

Полученные результаты использованы для совместного определения иридия (IV) и родия(III) по реакции окисления МДФАСК периодат-ионами в слабокислой среде в модельных системах сложного состава. Для определения концентрации компонентов смеси использован метод пропорциональных уравнений.

22C28

ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЗОТА В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Л.Н. Баженова, Е.В. Ратникова

Институт органического синтеза УрО РАН, 620219, г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской/Академическая, 22/20, analysis@ios.uran.ru

Определение азота методом Дюма-Прегля-Коршун, несмотря на широкое использование автоматических анализаторов, является одним из наиболее универсальных методов элементного анализа органических соединений (ОС). Навеску ОС сжигают в атмосфере CO_2 в кварцевом контейнере, наполненном окислителем. Контейнер помещают в трубку для сожжения, постоянное наполнение которой состоит из двух слоев оксида меди и расположенного между ними слоя восстановленной меди. Оксид меди служит для дооокисления до диоксида углерода газообразных продуктов неполного сгорания навески, а медь – для восстановления оксидов азота.

Сожжение ОС в таких условиях приводит к переходу азота ОС в элементный, а затем молекулярный, который током CO_2 вытесняют в азотометр и определяют газоволюмерически. ОПРЕДЕЛЕНИЕ азота сопряжено с трудностями, чаще всего связанными с неколичественным выделением элементного азо-

та. Возникновение ошибок зависит от свойства анализируемого ОС и характера его термического распада. Неполное окисление ОС приводит как к заниженным, так и к завышенным результатам по азоту, вследствие образования газообразных продуктов неполного окисления органической молекулы. Проблемными могут быть ОС, содержащие несколько метильных или этильных групп при азоте, ОС с ангулярными метильными группами, с длинными насыщенной и непредельной цепями или с отщепляющимися карбонильными группами. Эти ОС могут разлагаться с образованием метана, этана, этилена, ацетилена и других низкомолекулярных ОС, не поглощаемых щёлочью, что обуславливает завышение результата.

Даётся ретроспективный обзор оптимизации процесса окисления ОС в зоне сожжения для количественного переведения азота в единую аналитическую форму. Применяя различные реагенты, их комбинации для окислительной минерализации пробы удается, подобрать условия анализа ОС с разнообразными физико-химическими свойствами, с различным типом связи азота в молекуле.

22C29

ОБНАРУЖЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ NO_2^--ГРУПП В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПАЛЛАДИЯ

Т.В. Великанова*, С.А. Краюхин**, А.Б. Лебедь**, Т.Ф. Малых**, Н.В. Зиновьева**, А.Н. Титов*

[1]Уральский государственный университет им.А. М.Горького, 620083 Екатеринбург, просп. Ленина, 51, tat_vel@mail.ru
[2]ОАО "Уралэлектромедь", 624090 г. Верхняя Пышма Свердловской области, ул. Ленина, 1

При рафинировании меди благородные металлы выделяют в виде золотосеребряных сплавов, являющихся исходным сырьем для аффинажа. Высокое содержание платиновых металлов в данных сплавах обусловливает целесообразность раздельного их выделения на стадии аффинажа. При переработке золотосеребряных сплавов в ОАО "Уралэлектромедь" в нитратных средах основную часть палладия извлекают сорбцией из оборотных растворов. Из аммиачно-нитратных элюатов выделено малорастворимое комплексное соединение палладия, в котором с привлечением различных методов исследования (ИК-спектроскопия , РФА, термография) установлено наличие координированных палладием NH_3, NO_2^- и NO_3^--групп.

Определение содержания NO_2^- -групп в таких соединениях затруднено из-за трудности сохранения формы NO_2^- -группы в процессе растворения анализируемых образцов и наличия в анализируемом материале NH_3, и NO_3^--групп.

Предлагаемое решение задачи основано на растворении анализируемого материала в избытке стандартных растворов окислителей, в качестве которых испытаны $KMnO_4$ и $Ce(SO_4)_2$. Воспризводимые результаты получены при использовании растворов церия(IV), избыток которого титровали стандартным раствором соли Мора. Конечную точку титрования устанавливали визуально (индикатор – фенилантраниловая кислота) или потенциометрически (Pt-электрод или железо(III)-селективный электрод). Определение содержания аммиака и общего азота проводили по методу Кьельдаля.

Разработанная методика определения содержания NO_2^- -группы без предварительного растворения анализируемого образца обладает удовлетворительными метрологическими характеристиками и позволяет контролировать наличие NO_2^- -группы в комплексных соединениях палладия, образующихся в процессе выделения палладия из аммиачно-нитратных растворов.

22C30

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МНОГООСНОВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В СМЕШАННЫХ И НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

О. Файзуллаев, О.О. Файзуллаев

Самаркандский государственный университет, 703004, Самарканд, Университетский бульвар, 15, Узбекистан, fayzullayev@rambler.ru fof1946@samdu.uz

Многоосновные органические кислоты имеют в водных растворах близкие показатели констант кислотности, что не позволяет их дифференцированно титровать в смесях. Неводные растворы позволяют дифференцировать их силу. В данной работе приводятся результаты кислотно-основного титрования некоторых многоосновных кислот в различных смешанных растворителях. При титровании

в смешанной водно-изопропанольной среде щавелевая и винная кислоты титруются двумя четко выраженными скачками. Необходимо отметить, что чем больше органического растворителя, тем лучше условия титрования. При увеличении доли изопропанола на кривых титрования янтарной кислоты наблюдается также два скачка, однако первый из них выражен недостаточно четко даже в чистом растворителе. В пропаноле-2 можно анализировать двухкомпонентные смеси дикарбоновых кислот. На кривых титрования смеси щавелевой и янтарной кислот имеются три четко выраженных скачка потенциала. Первые два из них соответствуют титрованию щавелевой кислоты по обеим ступеням диссоциации, а третий – титрованию янтарной кислоты. Возможность оттитровывания бинарных смесей дикарбоновых кислот в среде пропанола-2 объясняется тем, что при близких значениях показателей констант автопротолиза растворителей (пропанол-2 – pK_s=20,80; диметилформамид – pK_s=23,1–25,3 [2]) их значения диэлектрической проницаемости достаточно различны (пропанол-2 – $18,3^{25}$, диметилформамид – $36,71^{20}$). При добавлении в пропанол-2 апротонных растворителей с малым значением диэлектрической проницаемости наблюдается еще большее улучшение условий титрования. Так, добавляя бензол ($\varepsilon=2,27^{25}$) или диоксан ($\varepsilon=2,21^{25}$) в пропанол-2 в соотношении 3:2, можно оттитровать бинарную смесь щавелевой и винной кислот. При смешивании этих растворителей уменьшается диэлектрическая проницаемость и увеличивается pK_s смешанного растворителя.

22C31

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В КОНТРОЛЕ КАЧЕСТВА КОНЬЯЧНОЙ ПРОДУКЦИИ

С.А. Савчук, Г.М. Колесов

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19; dr.kolesov@mail.ru

Для улучшения контроля качества коньячной продукции и выявления признаков ее возможной фальсификации рассмотрены критерии оценки качества и методы инструментального анализа коньяков и коньячных спиртов с использованием газовой, высокоэффективной жидкостной хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, спектрофотометрии в ультрафиолетовой и видимой области спектра.

Обоснован выбор веществ-идентификаторов в виде летучих компонентов и веществ-маркеров, влияющих на органолептические свойства напитков.

Для ряда органических соединений оценен их минимальный определяемый и необходимый при идентификации уровень.

Разработана методика комплексного инструментального исследования, позволяющая установить подлинность коньяков и коньячных спиртов отечественного и зарубежного производства.

Проведены экспериментальные исследования отдельных видов коньячной продукции и на конкретных примерах показаны наиболее характерные типы фальсификации и технологических нарушений при изготовлении коньячных напитков.

Даны рекомендации по проведению эффективного контроля качества продукции, отмечена высокая роль применяемых для идентификации методов комплексного ГХ, ГХ-МС, УФ-ВИД исследования.

22C32

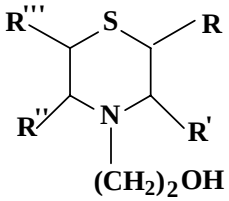
АНАЛИЗ РЕАКЦИОННОЙ МАССЫ, ПОЛУЧЕННОЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ ДЕТОКСИКАЦИИ ИПРИТА, С ПОМОЩЬЮ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

В.И. Марьин, О.Ю. Растегаев, И.М. Скворцов, А.В. Давыдов, В.Н. Чупис

ФГУ ГосНИИЭНП, 410002,г.Саратов ,ул.Московская,66., info@sar-ecoinst.org

В основу метода детоксикации технического иприта на объектах по уничтожению химического оружия (УХО) положена реакция его взаимодействия с моноэтаноламином. Исходный продукт представляет собой смесь, состоящую из самого иприта , его гомологов, сесквииприта, 1,4-дитиана и некоторых других примесей. Нами исследованы пробы реакционных масс (РМ), полученных при детоксикации иприта на объекте УХО в п.Горный Саратовской обл. В результате обработки водного раствора РМ различными растворителями (гексаном, хлороформом, диэтиловым эфиром) и анализа полученных раство-

ров методом хромато-масс-спектрометрии было установлено, что в РМ, вопреки литературным данным, присутствуют как свободные 4-(2'-оксиэтил)тиазаны (**1-6**), так и соответствующие им гидрохлориды. Кроме того, в РМ идентифицированы 1,4-дитиан (**7**) и 2-метил-1,4-дитиан (**8**).



1-6

1 R=R'=R''=R'''=H;
2 R'=R''=R'''=H, R=CH_3;
3 R=R''=R'''=H, R'=CH_3;
4 R'=R''=H, R=R'''=CH_3;
5 R=R'''=H, R'=R''=CH_3;
6 R'=R'''=H, R=R''=CH_3

Основные сигналы масс-спектров обнаруженных соединений следующие, m/z, ($I_{отн.}$,%): **1**-148 (17)-молекулярный ион(м.и.), 130 (3), 116 (100), 88 (31), 42 (10); **7**-120 (100)-м.и. , 105(22), 87 (7), 61 (8), 59 (14); **8**-134 (100)-м.и. , 119 (21), 106 (6), 75 (8), 59 (12). Метод позволил детектировать изомеры **2**,**3** (основные сигналы-162-м.и. , 131 (100) для одного и 130 (100)для другого изомера и следы изомерных диметил-4-(2'-оксиэтил)тиазанов(**4-6**). Каждый из последних найден в виде *цис*- и *транс*- форм. На хроматограмме зафиксированы все шесть пиков этих изомеров с разными временами удерживания, имеющие общие основные сигналы масс-спектров: 176 (м.и.), 144 (100), 102, 56, 42.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на приборном комплексе Saturn 2200 фирмы Varian с использованием капиллярной колонки CP-SIL 8CB LOW BLEED/MS и детектора «ионная ловушка» в режиме электронного удара.

22C33

АНАЛИЗ МИКРОУДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОНАТОВ МЕТАЛЛОВ БЕЗ ИХ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО РАЗРУШЕНИЯ

В.И. Супрунович, И.Л. Плаксиенко, Ю.И. Шевченко, М.В. Ярошенко

Украинский государственный химико-технологический университет, 49005, г. Днепропетровск, пр. Гагарина,8

Для построения ферментных систем-биокатализаторов растениям необходимы микроэлементы: железо, марганец, цинк, бор, молибден, кобальт и медь. Наиболее эффективно введение последних в виде их комплексонатов. На основе оксилидендифосфонатов перечисленных металлов выпускаются микроудобрения типа РЕАКОМ. Композиции микроудобрений строятся в зависимости от типа растений (семян) и почв. Количество надежных и экспрессных методик определения отдельных компонентов устойчивых оксилидендифосфонатов без предварительного их разрушения ограничено.

Проведенные исследования показали, что в качестве титрантов перспективно применение растворов 8-меркаптохинолина и $KMnO_4$ (для определении Mn(II)). Способы фиксации точки эквивалентности –потенциометрический и амперометрический с двумя индикаторными электродами.

Использование сдвига равновесий диссоциации определяемых комплексов в зависимости от кислотности растворов и разнолигандного комплексообразования позволило найти оптимальные условия определения каждого из ионов металлов.

Установлено, что при взаимодействии оксилидендифосфонатов Cu(II) и Zn(II) с 8-меркаптохинолином в кислых растворах (pH 3) образуются однороднолигандные тиооксинаты, а в средах с pH 5-8 – разнолигандные соединения $[M^{2+}]$: $[H_2L^{2-}]$: [RSH] =1: 2: 2.

Железо(III), медь(II) и молибден(VI) в присутствии хлоридов с изменением pH после фиксации т.э. для Fe^{3+} титруются дифференцированно. Для сочетания Cu(II)-Zn(II) предпочтительней потенциометрический вариант на фоне уксусной кислоты с последующим добавлением ацетата натрия.

В случае анализа наиболее сложных композиций, содержащих все пять компонентов (Fe, Zn, Cu, Mo, Co), проводятся три титрования в растворах с разной кислотностью, по результатам которых рассчитывается содержание каждого из них. Время проведения анализа 15-45 мин. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,03.

22С34

ИЗУЧЕНИЕ РАЗНОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА(III) С П–НИТРОБЕНЗОЛАЗОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И ХЛОРИДОМ ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ

Н.Х. Рустамов, А.А. Алыева

Институт Химических Проблем НАН Азербайджана, Азербайджанская Республика, 370143, г. Баку, ул. Г. Джавид-29, akeremi@yandex.ru

Известно, что аналитические характеристики реакций фотометрического определения металлов с салициловой кислотой значительно улучшаются при переходе к её азозамещенным и в присутствии поверхностно–активных веществ (ПАВ).

В данной работе приведены результаты исследования разнолигандного комплекса (РЛК) железа(III) с хромофорным органическим реагентом – п-нитробензолазосалициловой кислотой (пНБАСК) и катионным ПАВ – хлоридом цетилпиридиния (ЦП).

Электронные спектры поглощения РЛК Fe(III) с пНБАСК и ЦП, образованные при различных значениях pH, показывают, что в интервале pH 3,0÷10,0 образуется одно соединение. Оптимальным условием образования комплекса является pH 7,95. Комплекс максимально поглощает при 480-500 нм, а реагент при 390 нм. Наибольшая разница в светопоглощении РЛК и реагента наблюдается при 500-520 нм.

Молярное соотношение компонентов в составе комплекса определено методами сдвига равновесия и ограничено – логарифмическим. Установлено, что в комплексе соотношение

Fe(III)**:** пНБАСК**:**ЦП=1**:**2**:**2.

Проведены ИК-спектроскопическое, термогравиметрическое и рентгенографическое исследования пНБАСК, ЦП и комплекса. ИК-спектроскопические исследования показывают, что Fe(III) вытесняет водород из карбоксильной группы и координируется фенольным кислородом. ПАВ входит в состав комплекса. Термогравиметричес-кий анализ показывает, что комплекс разлагается при 370-580°С. Рентгенограммы показывают, что комплекс индивидуальное, кристаллическое и неизоструктурное вещество.

Установлены физико-химические и спектрофотометрические характеристики комплекса (молярный коэффициент поглощения, константа устойчивости и др.). На основании проведённых исследований разработан фотометрический метод определения железа в пиве и вине.

22С35

ПИРОГАЛЛОЛОВЫЙ КРАСНЫЙ И БРОМПИРОГАЛЛОЛОВЫЙ КРАСНЫЙ В НОВЫХ ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДАХ

А.М. Мамедова, В.М. Иванов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии, г. Москва, anzhel@yandex.ru

Арсенал органических аналитических реагентов постоянно пополняется, в то же время изучение уже известных и зарекомендовавших себя реагентов новыми методами представляет как теоретический, так и практический интерес. К числу таких перспективных реагентов можно отнести представителей трифенилметанового ряда - пирогаллоловый красный (ПК) и бромпирогаллоловый красный (БПК).Эти реагенты неоднократно изучали спектрофотометрическим методом, а комплексы ПК и БПК с различными металлами изучали экстракционно-спектрофотометрическим методом. Позже стали изучать комплексообразование ПК и БПК в присутствии третьего и четвертого компонентов, в качестве которого могут быть поверхностно-активные вещества (ПАВ). Оптические методы в настоящее время включают не только спектрофотометрию, но также ее сорбционные варианты – твердофазную спектроскопию, спектроскопию диффузного отражения, цветометрию. Сочетание сорбции окрашенных комплексов с определением указанными методами позволяет повысить чувствительность не только за счет высоких коэффициентов концентрирования из-за больших отношений масс раствора и носителя, но и за счет большей чувствительности методов спектроскопии диффузного отражения и цветометрии. Цель данной работы – изучение оптических, цветометрических и кислотно-основных характеристик ПК и БПК при различной ионной силе и минимальном содержании этанола – 1,6 об.%., изучение влияния катионных и неионного ПАВ на константы диссоциации ПК и БПК, изменение влияния ПАВ в зависимости от его концентрации, а также изучение комплексообразования ПК и

БПК с некоторыми металлами в присутствии ПАВ в растворе и в фазе сорбента. Спектрофотометрическим и цветометрическим методами определены константы диссоциации ПК и БПК (ионная сила 0,126-0,526; 1,6 об.% этанола). Определены молярные коэффициенты поглощения и молярные коэффициенты цветометрических функций для индивидуальных форм реагентов, молярные коэффициенты поглощения этих форм реагентов в присутствии ПАВ, а также молярные коэффициенты цветометрических функций ПК и БПК в виде ассоциатов с бромидом цетилпиридиния и бромидом цетилтриметиламмония . Фотометрическим и цветометрическим методами изучено комплексообразование Ti(IV), Cu(II), W(VI), Mo(VI), V(V) и Sn(IV) с ПК и БПК в присутствии катионогенного и неионогенного ПАВ в растворе. Определены коэффициенты диффузного отражения и молярные коэффициенты цветометрических функций комплексов ПК и БПК с W(VI) и Mo(VI) в фазе силикагеля Силохром С-120. Предложены новые методики определения указанных ионов методами спектроскопии диффузного отражения, твердофазной спектрофотометрии и цветометрии и тест-методы.

22C36

ПРИМЕНЕНИЕ АЗОСОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПИРОГАЛЛОЛА ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ

Х.Д. Нагиев, Д.Г. Гамбаров

Бакинский государственный университет, Азербайджан, 370073 Баку, ул. З.Халилова, 23 xalil72@yahoo.com

В докладе изложены результаты многолетних исследований образования и аналитических возможностей разнолигандных комплексов азосоединений, синтезированных на основе пирогаллола, с ионами металлов.

На основе пирогаллола и аминов, содержащих различные заместители, синтезированы азосоединения и исследовано их комплексообразование с ионами Sn(II), AI(III), Ga(III), In(III), Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Nb(V), Ta(V), Mo(VI) и W(VI) в присутствии и в отсутствие различных третьих компонентов. Установлены оптимальные условия образования и состав бинарных и разнолигандных комплексов (РЛК), вычислены их основные спектрофотометрические характеристики и константы устойчивости. Проведенные исследования показали, что азосоединения, содержащие сульфогруппу, по сравнению с другими азосоединениями имеют большую склонность к образованию РЛК, являющихся аналитически более ценными. Также установлено, что изученные азосоединения имеют склонность к образованию РЛК с ионами металлов, находящихся в растворе в виде оксиионов (MoO^{2+}, WO^{2+}, NbO^{3+}, TaO^{3+}) и р-элементами (AI^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}) в присутствии поверхностно-активных веществ – бромида цетилтриметиламмония, бромида цетилпиридиния, хлорида цетилпиридиния и декаметоксина, а с остальными ионами металлов (Sn^{2+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}) в присутствии гидрофобных аминов, таких как дифенилгуанидин, трифенилгуани-дин, 1,10-фенантролин, батофенантролин и рубеановодородная кислота.

Разработан ряд методик фотометрического определения указанных металлов в природных и промышленных объектах. Методики применены для определения олова, титана, циркония и алюминия в медных и алюминиевых сплавах, молибдена в стали и питьевой воде, молибдена и вольфрама в почве, титана в морском песке, олова в воде Каспийского моря, гафния, ниобия и тантала в модельных растворах, галлия и индия в полупроводниковых материалах.

22C37

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРОГАЛЛОЛА В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТЬЕГО КОМПОНЕНТА

Х.Д. Нагиев, Д.Г. Гамбаров, Р.И. Сулейманов, Р.И. Абдуллаев

Бакинский государственный университет, Азербайджан, 370073 Баку, ул. З.Халилова, 23 xalil72@ yahoo.com

Спектрофотометрическим методом исследовано комплексообразование алюминия с азосоединениями на основе пирогаллола – 2,3,4-триоксифенилазо-5'-сульфонафталином (R_1), 2,2',3,4-тетраокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензолом (R_2), 2,2',3,4-тетраокси-3'-сульфо-5'-хлоразобензолом (R_3) и 2,3,4-тетраокси-4'-сульфоазобензолом (R_4) в присут-

ствии и в отсутствие третьего компонента. В качестве третьего компонента использованы катионные-поверхностно-активные вещества – бромид цетилтриметиламмония (ЦТМАВr), бромид цетилпиридиния (ЦПВr) и гидрофобный амин – дифенилгуанидин (ДФГ). Установлено, что в слабокислой среде алюминий образует с R_1-R_4 образует окрашенные комплексные соединения. Максимальный выход всех комплексов наблюдается при pH 5 и в интервале длин волн 434-460 нм. При введении третьего компонента образуются разнолигандные комплексы (РЛК) Al-R_1-ДФГ, Al-R_1-ЦТМАВr, Al-R_2-ДФГ, Al-R_3-ДФГ, Al-R_3-ЦТМАВr и Al-R_4-ЦПВr, при этом которых наблюдаются батохромные сдвиги в спектрах поглощения по сравнению со спектрами соответствующих бинарных комплексов и максимальный выход комплексов сдвигается в кислую среду.

Изучена зависимость образования бинарных и разнолигандных комплексов алюминия от концентрации реагирующих компонентов, а также от времени и температуры. Составы окрашенных соединений определены методами сдвига равновесия, относительного выхода Старика-Барбанеля и изомолярных серий. Установлено, что с образованием РЛК повышается молярный коэффициент светопоглощения и понижается нижний предел обнаружения.

Изучение влияния посторонних ионов на определение алюминия показало, что в присутствии третьего компонента значительно увеличивается избирательность реакции. Установлено, что определению его в виде РЛК не мешают более 1000-кратные количества Mg(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Pb(II), Cd(II), Cr(III), Ge(IV), U(VI), щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов. Разработанные методики применяли для определения алюминия в стандартных образцах на различной основе и в алюмосиликатных катализаторов.

22C38

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА(VI) С ПИРОГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ В ПРИСУТСТВИИ ТРИТОНА Х-114

Д.Г. Гамбаров, Ф.Г. Халилова

Бакинский государственный университет, Азербайджан, 370073 Баку, ул. З.Халилова, 23

xalil72@ yahoo.com

Спектрофотометрическим методом изучено комплексо-образование молибдена(VI) с пирогаллоловым красным (R_1) в присутствии и в отсутствие неионногенного поверхностно-активного вещества – тритон Х-114 (R_2) и разработана методика определения его в различных объектах в виде разнолигандного комплекса. Молибден с R_1 образует окрашенное комплексное соединение при pH 4, а в присутствии R_2 разнолигандное комплексное соединение при pH 2. Максимальное светопоглощение комплексов Mo-R_1 и Mo-R_1-R_2 наблюдается при 490 и 570 нм соответственно.

Изучено влияние концентрации реагента и тритона Х-114 на образование бинарного и разнолигандного комплекса молибдена(VI). Найдено, что максимальный выход бинарного комплекса наблюдается при пятикратном молярном избытке R_1, а Mo-R_1-R_2 при пяти- и восьмикратным молярный избытки R_1 и R_2, соответственно. Изучена зависимость комплексообразования от времени и температуры.

Соотношение компонентов в составе комплексов определено методами относительного выхода Старика–Барбанеля и сдвига равновесия и установлено, что в бинарном комплексе Mo:R_1=1:1, а в разнолигандном комплексе оно равно Mo:R_1:R_2=1:1:2. Молярный коэффициент светопоглощения комплексов Mo-R_1 и Mo-R_1-R_2 при $\lambda_{опт}$ соответственно равны 10000 и 35000. Подчиняемость закону Бера соблюдается в диапазоне концентрации молибдена(VI) в виде разнолигандного комплекса 0,2-3,8 мкг/мл. Бинарный комплекс не подчиняется основному закону светопоглощения. При определении Mo(VI) в виде разнолигандного комплекса сильно увеличивается избирательность определение:

Ионы	Ni	Co	Cu	Mn	Zn	Al	Cr	Cd
Mo(VI)-R_1	1:3	1:15	1:1	1:2	1:60	1:0,5	1:0,5	1:30
Mo(VI)-R_1-R_2	1:1000	1:1000	1:200	1:1000	1:1000	1:200	1:200	1:1000

22С39

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ТГМАМ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ АЛЮМИНИЙ-ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫЙ КРАСИТЕЛЬ

Ш.С. Чугуева, М.П. Казалиева, С.А. Ахмедов

Дагестанский государственный университет, Россия, Дагестан, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева 43[a], analitik@mail.dgu.ru

Интенсивное использование алюминия приводит к тому, что он встречается в пищевых продуктах, медикаментах. Поиск методов определения алюминия в малых количествах, изыскание фотометрических реагентов, обладающих высокой чувствительностью и избирательностью, остаются актуальными.

Работа посвящена спектрофотометрическому изучению влияния органической соли амина ТГМАМ [трис-(гидроксиметил-)-аминометана] на комплексообразование алюминия с реагентами трифенилметанового ряда – ксиленоловым оранжевым (КО), глицинтимоловым синим (ГТС), пирокатехиновым фиолетовым (ПКФ) – с целью повышения чувствительности и селективности определения алюминия.

Установлено, что введение ТГМАМ в систему алюминий – органический реагент приводит к изменению оптимальных условий комплексообразования, повышает чувствительность и избирательность реакций.

Результаты проведенного исследования приведены в таблице:

Система	pH_{max}	λ_R, нм	λ_{MeR}, нм	$\varepsilon_{MeR} \times 10^{-4}$	Me:R: R_1
1. Al-КО	3,0-3,5	440	530	1,1	1:1
2. Al-КО-ТГМАМ	4,0	440	550	3,6	1:2:2
3. Al-ГТС	5,0-6,0	440	480	1,1	1:1
4. Al-ГТС-ТГМАМ	5,0	440	460	8,3	1:2:2
5. Al-ПКФ	6,0-6,6	450	580	6,8	1:1
6. Al-ПКФ-ТГМАМ	3	440	500	2,7	1:2:2

Полученные результаты показывают, что с точки зрения чувствительности определения алюминия введение второго лиганда приводит к неоднозначным результатам; в системах 1 и 3 этот параметр увеличивается в 3 и 7 раза соответственно, тогда как в системе 5 уменьшается в 2,5 раза. Предложена методика фотометрического определения алюминия в лекарственных препаратах.

22С40

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ С ХЛОРЦИАНФОРМАЗАНОМ

Л.Д. Курбатова, С.П. Оносова, Д.И. Курбатов

Институт химии твердого тела УрО РАН, Россия, 620219, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

Реагенты группы цианформазанов нашли применение в аналитической химии некоторых элементов. Известно, что с введением негативирующих заместителей в орто-и пара-положение к комплексообразующей группе реагента происходит сдвиг оптимального значения pH реакции в более кислую область, что способствует повышению специфичности реакции.

В данном сообщении приведены результаты изучения взаимодействия скандия(III) с одним из представителей группы цианформазанов - 1,5-ди(2′-окси-3′-сульфо-5′-хлорфенил)-3-цианформазаном (в дальнейшем хлорцианформазаном).

Изучены электронные спектры поглощения хлорцианформазана и его комплексов со скандием(III). Зависимость оптической плотности от pH подтверждает предположение об образовании двух комплексных соединений скандия(III) с хлорцианформазаном. Показано, что в интервале pH 2,0-4,5 образуется один комплекс состава 1:1. При pH > 4,5 одновременно присутствуют два комплексных соединения состава 1:1 и 1:2. При pH ≥ 5,0 в растворе существует преимущественно второй комплекс состава 1:2.

Установлено число ионов водорода, выделяющихся при комплексообразовании и форма иона, в виде которой скандий(III) входит в состав комплексного соединения. Приведен состав образующихся комплексов скандия(III) с хлорцианформазаном. Определены молярные коэффициенты поглощения комплексных соединений скандия(III) с хлорцианформазаном: $\varepsilon_{1:1} = (1{,}54 \pm 0{,}054) \times 10^4$ (n = 11, α = 0,95) и $\varepsilon_{12} = (2{,}1 \pm 0{,}15) \times 10^4$ (n =13, α = 0,95). Изучено влияние мешающих катионов и анионов на реакцию скандия(III) с хлорцианформазаном. Полученные данные позволили выбрать оптимальное значение pH и рекомендовать комплекс скандия(III) с

хлорцианформазаном состава 1:1 для определения скандия(III). В этом случае закон Бугера - Ламберта - Бера соблюдается в интервале концентраций 0,4—4,8 мкг/мл.

Разработана методика определения скандия(III) в металлическом цинке и концентратах редкоземельных элементов.

22C41

ВЛИЯНИЕ НЕИОННЫХ ПАВ И ДРУГИХ ФАКТОРОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ 12-ГЕТЕРОПОЛИАНИОНОВ В РЕАКЦИЯХ С ОРГАНИЧЕСКИМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Т.В. Симаненко, Л.П. Цыганок, А.Б. Вишникин

Днепропетровский национальный университет, пер.Научный, 13, Днепропетровск, 49050, Украина, vishnikin@hotmail.com

Образование окрашенных ассоциатов кеггиновских гетерополианионов (ГПА) с различными классами органических красителей (ОК) используется для повышения чувствительности спектрофотометрического определения фосфора, мышьяка, кремния. Недостатками таких методик являются недостаточная устойчивость обычно используемых молибденовых ГПА, малая растворимость ассоциатов в воде, требующая использования экстракции органическими растворителями. Модификация реакций образования ассоциатов ОК-ГПА поверхностно-активными веществами, использование различных приемов повышения устойчивости ГПА позволяют упростить методики, при этом сохранив высокую чувствительность.

Для стабилизации ассоциатов ОК-ГПА вместо органических растворителей использованы неионные ПАВ (НПАВ). Это объяснено взаимодействием ГПА с молекулами НПАВ, которые приобретают заряд в присутствии Me^{+}, Me^{2+} в растворах. Доказательством этому служат изменения в электронных спектрах поглощения растворов ГПА в присутствии НПАВ. Максимум отклонения от аддитивности наблюдается при λ=310-330 нм, что подтверждает локализацию взаимодействия по мостиковым уголковым связям Me/O\Me, кислород которых преимущественно протонируется в ГПА.

Значительное повышение устойчивости ГПА наблюдается при частичной замене атомов молибдена на вольфрам. Для $XMo_{10}W_2O_{40}^{n-}$ (X=Mo, W) это позволило уменьшить избыток реактива до 3-5 кратного и привело к снижению поглощения холостого опыта и упрощению анализа. Положительно влияет предварительное восстановление, так как у молибдовольфрамата значительно понижается способность к образованию ассоциатов с ОК, повышается контрастность реакции.

Разработаны методики определения P, As на уровне 10^{-7}-10^{-6} моль/л с использованием ассоциатов молибдовольфрамовых ГПА с трифенилметановыми красителями в питьевых водах, промывных водах ванн фосфатирования, грунтах и др.

22C42

МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ ГИДРОКСИПРОЛИНА НА Н – СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИКЕ КУ-2×8

Д.Л. Котова, Е.Г. Давыдова, Т.А. Крысанова, В.Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет, 394006, Воронеж, Университетская пл. 1, kris_SL_TN@mail.ru

Для установления механизма взаимодействия в системе иминокислота – вода - сульфокатионообменник в качестве объективных показателей использовали термодинамические характеристики процессов гидратации и ассоциации в системе вода – иминокислота. На основе анализа концентрационной зависимости энтальпии растворения предложены схемы межмолекулярных взаимодействий в водном растворе иминокислоты при переходе от предельно разбавленных растворов к более концентрированным.

Используя полученные данные, в исследуемом интервале концентраций изучено сорбционное равновесие методом переменных концентраций при температуре 293 К. Рассмотрено влияние концентрации иминокислоты на механизм сорбции.

Установлено, что в области концентраций менее 3×10^{-3} моль/кг, соответствующей предельно разбавленным растворам, сорбция протекает по ионообменному механизму. С ростом концентрации наблюдается сверхэквивалентное поглощение гидроксипролина, обусловленное образованием ассоциатов иминокислоты как в растворе, так и в фазе ионообменника.

Рассчитаны коэффициент ионного обмена и коэффициент распределения иминокислоты в случае её необменного поглощения. Установлено, что с ростом концентрации раствора гидроксипролина наблюдается увеличение коэффициента ионного обмена и падение коэффициента распределения с увеличением степени заполнения ионита иминокислотой. Описан механизм взаимодействий в системе сульфокатионообменник – вода – гидроксипролин.

23С-43

МЕТОДИКА КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ НА МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТАХ И ДАЛЬНЕЙШЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ И УДАЛЕНИЕ НЕИОННЫХ ПАВ

О.С. Садомцева, Т.В. Алыкова

Астраханский государственный университет

Разработана методика концентрирования, дальнейшего определения и удаления неионных ПАВ (НПАВ) из воды разных источников. Метод основан на образовании соединения между роданидом железа(III)–аммония и НПАВ на сорбенте (СВ-1, С-1). После промывания избытка роданида железа (III), с сорбента вымывают соединение раствором HCl, а в растворе определяют содержание железа, эквивалентное количеству НПАВ, используя реакцию с $K_4[Fe(CN)_6]$ или ААС. Метод позволяет определять до 0,01 мг НПАВ в 1 $дм^3$ воды или 1 $м^3$ воздуха. Разработанная методика обладает высокой чувствительностью.

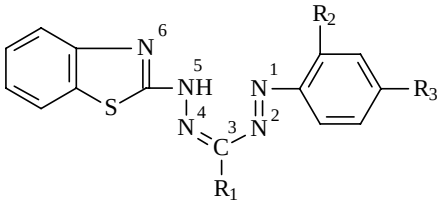
22С44

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ(II) С ГЕТАРИЛФОРМАЗАНАМИ ПО ДАННЫМ ЭПР

Г.П. Вишневская[1], Е.Н. Фролова[1], И.Г. Первова[2], Г.Н. Липунова[3], Ю.А. Горбатенко[2], И.Г. Липунов[2], К.Ю. Нагулин[4]

1 Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН;
2 Уральская государственная лесотехническая академия;
3 Уральский государственный технический университет;
4 Казанский государственный университет;
frolova@mail.knc.ru

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) использован для изучения структуры комплексов двухвалентной меди Cu(II) с органическими лигандами – гетарилформазанами (ГФ) – в различных матрицах: жидких и застеклованных спиртовых растворах, модифицированном формазанами ионообменном полимере АН-18 и поликристаллах.



Реагенты ГФ имеют следующее строение:

I: $R_1 = CH_2Br$; $R_2 = OH$; $R_3 = NO_2$

II: $R_1 = C_2H_5$; $R_3 = SO_3H$

III: $R_1 = CH_2Br$

Анализ спектральных параметров (g-факторов, констант СТС и ДСТС от лигандов) позволил установить, что в различных матрицах образуются практически тождественные структуры комплексов меди(II) с ГФ, плоскоквадратные или псевдотетраэдрические конфигурации которых существенно зависят от типа заместителей при N^1 формазанового фрагмента.

При избытке реагентов I и II образуются моноядерные комплексы с координационным узлом Cu(4N). При недостатке реагентов I формируется комплекс состава Cu(3N O) с участием атомов азота N^1, N^5, N^6 и координирующей ОН-группой. При недостатке реагентов II образуется биядерный комплекс меди с участием исходного ацетата меди. Для III в обоих случаях формируются комплексы состава Cu(3N O) с участием атомов кислорода растворителя (этанол) или исходного соединения меди.

Выявлено влияние заместителей в первом положении формазановой группировки на величину ковалентности плоскостной σ-связи металл-лиганд. Установлено, что меньшая степень ковалентности свойственна соединениям меди с I, содержащим в качестве заместителя сильную акцепторную группу NO_2.

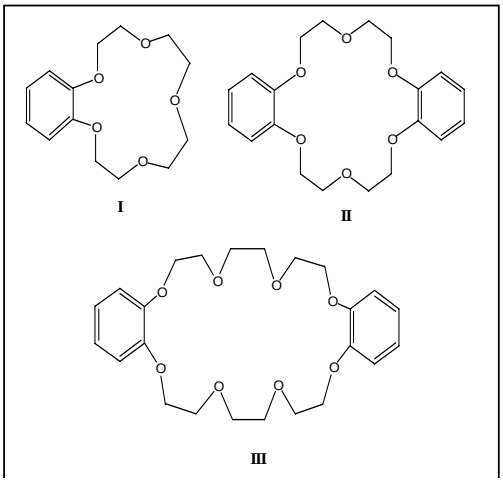
22C45

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ УФ И ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ МАКРОПОЛИЭФИРОВ С МЕТАЛЛАМИ В РАСТВОРАХ

М.М. Никитин, Л.В. Холевинская, А.И. Матерн;[1] М.В. Федорова, Г.Л. Русинов[2]

1 Уральский государственный технический университет (УГТУ-УПИ), 620002, г. Екатеринбург, Мира 19, К-3;
2 Институт органического синтеза УрО РАН (ИОС УрО РАН), 620002, г. Екатеринбург, Софьи Ковалевской 22. : mixnikitin@rambler.ru, decan@htf.ustu.ru

Макроциклические полиэфиры широко применяются в анализе как комплексообразующие агенты по отношению к щелочным, щелочноземельным и реднозе-мельным металлам, а их N- и S- содержащие аналоги – по отношению к переходным металлам. Как правило, реакции комплексообразования протекают в водно-органической фазе, причем с использованием не смешивающихся между собой жидкостями (экстракционные методы).



Изучены механизмы реакций комплексообразования ряда ароматических краун-эфиров (I – бензо-15-краун-5; II- дибензо-18-краун-6; III- дибензо-24-краун-8) с растворимыми соединениями Ce^{3+}, La^{3+}, Pb^{2+}, Fe^{3+} в системе этанол-вода.

Найдены оптимальные pH комплексообразования соединений I-III (применение буферных растворов) с растворимыми соединениями указанных металлов. О реакции комплексообразования судили по изменению спектров в УФ и видимой области по отношению к исходным лигандам.

Выявлено, что Ce^{3+} и La^{3+} образуют комплексные соединения в интервале pH 0 - 9,11; Pb^{2+} при pH 5,07 – 8,64; Fe^{3+} при pH 0 – 5,07.

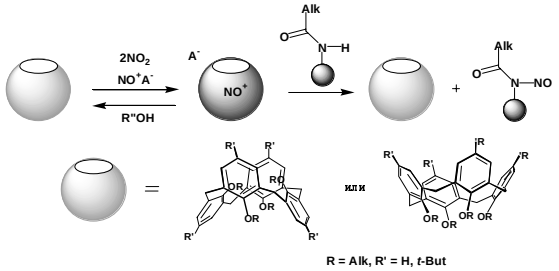
22C46

КАЛИКС[4]АРЕНЫ – НОВЫЕ ОБЪЕКТЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ И СВЯЗЫВАНИЯ NO^+ И NO_2

Г.В. Зырянов, А.И. Матерн, О.Н. Чупахин

Уральский государственный технический университет, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19. Факс: (+7-3432)74-04-58. decan@htf.ustu.ru

При взаимодействии нитрозониевых солей или газообразного диоксида азота с каликс[4]аренами в растворах апротонных растворителей происходит образование стабильных нитрозониевых комплексов, которые были охарактеризованы спектральными методами - ЯМР, ИК, УФ, масс- и элементным анализом. Действие воды или спиртов приводит к протеканию обратной реакции с выделением исходных каликсаренов в неизменном виде.



Полученные нитрозониевые комплексы могут в качестве высокоселективных нитрозирующих агентов для различных обьектов, выступая таким образом донорами NO^+.

22C47

ТЕСТ-СИСТЕМЫ ДЛЯ ЭКСПРЕССНОЙ ИММУНОДЕТЕКЦИИ НАРКОТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Н.А. Бызова, А.В. Жердев, Б.Б. Дзантиев

Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, 119071 Москва, Ленинский проспект, д. 33, nbyzova@inbi.ras.ru

Разработаны тест-системы для экспрессной детекции наркотических веществ, основанных на принципе иммунохроматографии – формиро-вания на пористом мембранном носителе детектируемых окрашенных зон в ходе движения вдоль мембраны фронта жидкости с анализируе-мой пробой и специфическими иммунореагентами.

В рамках работ по созданию тест-систем были получены препара-ты коллоидного золота и конъюгаты антитело-коллоид. Методом электронной микроскопии охарактеризована структура коллоидных частиц. Изучены концентрационные и кинетические зависимости взаимодействий антител с антигенами на мембранных носителях. Определены условия проведения анализа, обеспечивающие различение положительных и отрицательных образцов в соответствии с контро-лируемыми уровнями содержания антигенов. Осуществлена сравнительная характеристика программного обеспечения для количествен-ной регистрации иммунохимических взаимодействий в тест-системах.

Порог детекции наркотических веществ с помощью разработанных иммунохроматографических методов составляет от 0,05 мкг/мл (каннабиноиды) до 1,0 мкг/мл (амфетамин). Продолжительность анализа – 10 мин. Изготовлены экспериментальные серии тест-систем на опиаты, каннабиноиды, бензодиазепины, амфетамин, метамфетамин и кокаин, проведены их медицинские испытания. Получены регистрационные удостоверения и сертификаты соответствия МЗ России.

Благодаря высокой экспрессности, простоте выполнения анализа и малой стоимости разработанные тест-системы являются эффектив-ным средством наркоскрининга.

Работа выполнена при поддержке МНТП «Вакцины нового поко-ления и медицинские диагностические системы будущего» и гранта РФФИ 03-04-48773а.

22С48

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ МЕМБРАННОГО ИММУНОФИЛЬТРАЦИОННОГО АНАЛИЗА ПЕСТИЦИДОВ

О.Д. Гендриксон , Н.А. Бызова, А.В. Жердев, Б.Б. Дзантиев

Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, 119071 Москва, Ленинский проспект, д. 33,
ohendrick@inbi.ras.ru

Высокочувствительное детектирование пестицидов имеет большое значение для экологического мониторинга и контроля качества сельскохозяйственной продукции. Особый интерес для широкого скрининга загрязнений окружающей среды представляют экспрессные методы определения пестицидов. Для решения этой задачи были разработаны мембранные иммунофильтрационные тест-системы, сочетающие высокую специфичность, обусловленную использованием реакции антиген–антитело, чувствительность, которую обеспечивает применение высокоактивных ферментных меток, и экспрессность анализа.

Предложена система быстрого разделения иммунореагентов, основанная на взаимодействии водорастворимых линейных полиэлектролитов поликатиона поли-N-этил-4-винилпиридиния и полианиона полиметакриловой кислоты. В ходе анализа пестицид, содержащийся в пробе, и конъюгат пестицид–пероксидаза конкурентно взаимодействуют с формирующимися в растворе комплексами (антитело – стафилококковый белок А – полианион). Фильтрация реакционной смеси через нитроцеллюлозную мембрану с иммобилизованным поликатионом приводит к образованию нерастворимых интерполимерных комплексов и разделению прореагировавших и свободных иммунореагентов. Интенсивность окраски мембраны после добавления субстрата пероксидазы отражает содержание антигена в пробе.

Данный подход был реализован для детектирования пестицидов изопротурона, бутахлора и атразина. Получены и охарактеризованы специфические антитела против пестицидов, синтезированы конъюгаты пестицид–пероксидаза. Определены соотношения реагентов и продолжительности стадий, обеспечивающие максимальную чувствительность анализа. Предел обнаружения изопротурона составляет 0,01 нг/мл, бутахлора – 0,03 нг/мл, атразина – 0,2 нг/мл, что не уступает характеристикам традиционного иммуноанализа и соответствует ме-ждународным требованиям к контролируемым уровням пестицидов. Продолжительность анализа – 15 мин. Показана пригодность разработанных методов для тестирования проб природной и питьевой воды в экологическом мониторинге.

22C49

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ИММУНОФЕРМЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НОНИЛФЕНОЛА

А.А. Мартьянов, А.В. Жердев, Б.Б. Дзантиев

Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, 119071 Москва, Ленинский проспект, д. 33, amartyanov@mail.ru

Одно из ведущих мест в ряду контролируемых загрязнителей окружающей среды занимают поверхностно активные вещества (ПАВ). Основным классом используемых неионных ПАВ являются алкилфе-нолэтоксилаты (АФЭ), в первую очередь – нонилфенолэтоксилаты (НФЭ). Нонилфенол (НФ) – стабильный конечный продукт деструкции НФЭ – оказывает при длительном воздействии негативное влияние на гормональную регуляцию репродуктивной функции животных. В связи с этим задачей нашего исследования была разработка метода иммуноопределения НФ для экологического мониторинга.

Для синтеза конъюгатов НФ-белок, используемых в качестве иммуногенов и при проведении анализа, была применена реакция Манниха с формированием -CH2-«мостиков» между ароматическим кольцом НФ и аминогруппой белка. Получены и охарактеризованы кроличьи антисыворотки против НФ. Для определения НФ предложен не-прямой метод иммуноферментного анализа (ИФА) с конкуренцией НФ в пробе и иммобилизованного конъюгата НФ-белок за связывание с антителами. Изучено влияние условий иммунохимического взаимодействия на аналитические параметры метода (порог детектирования, IC50, коэффициент вариации). В оптимизированных условиях ИФА позволяет определять до 10 нг/мл НФ. АФЭ, кислотные и галогенированные производные алкилфенолов и АФЭ характеризуются близкими уровнями перекрестной активности, что позволяет использовать данный метод ИФА для контроля общего содержания неионных ПАВ.

ИФА НФ был сопоставлен с методом жидкостной хроматографии с тандемной масс-спектрометрией при анализе проб питьевой, технической, грунтовой и речной воды. Результаты измерений хорошо коррелируют друг с другом (r=0,94).

Разработана комплектация тест-системы для иммуноферментного определения НФ в водных образцах. Исследованы стабильность иммунореагентов при хранении и воспроизводимость анализа.

Работа выполнена при поддержке ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники», ГК 43.073.1.1.2505 от 31.01.2002 по теме «Биокаталитические технологии для химического синтеза, аналитических систем и медицины».

22C50

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ИОДА И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ И УДОБРЕНИЯХ

П.М. Зайцев, Д.В. Красный

Доклад авторами не представлен (*редакция сборника*).

22C51

РОЛЬ ХРОМАТОГРАФИИ В ТЕХНОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКОМ И ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ НА КИРОВО-ЧЕПЕЦКОМ ХИМИЧЕСКОМ КОМБИНАТЕ

З.Л. Баскин*, А.Л. Лаптев*, И.Н. Глушков*, Н.А. Дубинецкий*, А.Д. Игнатьев*, В.В. Шустов*, Д.А. Шабалин*, Е.С. Выражейкин*, В.А. Сеземин*, В.В. Уткин*, С.А. Вандышев*, Г.Н. Мачехин*, А.С. Дедов*, В.Ю. Захаров**

** ВятГГУ,*
** КЧХК, г. Кирово-Чепецк, nic@kckk.ru*

В применении хроматографических методов анализа на Кирово-Чепецком химическом комбинате (КЧХК) наглядно отразились мировые тенденции развития этого одного из основных направлений современной аналитики.

Использование методов газовой хроматографии на КЧХК, начатое в 1958 году с изготовления собственными силами нескольких лабораторных хроматографов с детекторами по теплопроводности, в 60-х гг. стало основой технолого-аналитического и эколого-аналитического контроля технологических процессов получения фтора, фторидов урана и циркония, фреонов, фтормономеров и фторполимеров, аммиака, азотной кислоты и мине-

ральных удобрений. В цен-тральной заводской лаборатории (ЦЗЛ) КЧХК и в цеховых лабораториях в 70-90-х гг. работали более 500 отечественных лабораторных газовых и ионных хроматографов типов «Цвет», ЛХМ, «Кристалл» Дзержинского ОКБА НПО «Химавтоматика» (г. Дзержинск, Нижегородской обл.), завод «Хроматограф» (г. Москва), СКБ «Хроматэк» (г. Йошкар-Ола). Все методики хромато-графического анализа для этих приборов разрабатывались в ЦЗЛ комбината.

Использование промышленных газовых хроматографов, начатое в 1962 года с внедрения двух хроматографов ХП-2 завода «Мостнефтекип» для автоматического контроля процесса ректификации фреона-22, получило широкое распространение в сублиматном и фторорганических производствах, а также на заводе минеральных удобрений КЧХК. В 70-80-х гг. на комбинате для оперативного контроля технологических процессов и воздуха рабочих зон применялось более 100 специализированных промышленных газовых хроматографов.

Для развития хроматографии на КЧХК большое значение имело научное техническое сотрудничество комбината с ДОКБА, ГНЦ «Курчатовский институт», ВНИИХТ, НИТИ им. А.П. Александрова, СКБ АНН, ВНИИМ им. Д. И, Менделеева.

Для решения неотложных производственных задач на КЧХК впервые разработаны, изготовлены и внедрены в производство специализированные промышленные газовые хроматографы ХП-АС для автоматического контроля состава агрессивных сред, промышленные анализаторы фторорганических соединений в воздухе «ПАФОС», стабильные источники микропотоков газов и паров «Микрогаз», динамические установки для приготовления поверочных газовых смесей «МИКРОГАЗ», автоматизированные пробоотборники воздуха АПВ.

КЧХК в содружестве с НТЦ «Хроматография» НПО «Химавтоматика» начал разработку нового поколения промышленных хроматографов ХП-АФС для контроля состава агрессивных фторсо-держащих сред, специализированных промышленных хроматографов «ТОКСИГАЗ-Ф» для не-прерывного контроля воздуха рабочих зон, многоканальных динамических установок «МИКРОГАЗ-Ф» для приготовления поверочных газовых смесей. Цель работы – переход от недостаточно информативного периодического лабораторного контроля к непрерывному оперативному автоматическому и автоматизированному контролю в режимах «online» (в потоке) и «offline» (вне потока).

Широкое применение промышленных хроматографических методов анализа на КЧХК позволяет оптимизировать крупнотоннажные технологические процессы, обеспечивает требуемые качества готовой продукции, позволяет снизить расходы сырья полупродуктов и энергетики, обеспечивает надежный контроль экологической безопасности технологических процессов и людей, работающих на комбинате и живущих в г. Кирово-Чепецке.

22C52

РАЗРАБОТКА ИНТЕРАКТИВНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ НОВЫХ ПРОГРАММНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ РОССИЙСКИХ ХИМИКОВ-АНАЛИТИКОВ

В.И. Широкова, В.П. Колотов, М.В. Аленина, И.Н. Киселева, Е.С. Торопченова, А.А. Садовников

Институт геохимии и аналитической химии им . В.И. Вернадского РАН, 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19, shirokova@geokhi.ru
http://www.rusanalytchem.org

Портал НСАХ РАН «Аналитическая химия в России» динамично развивается и к настоящему времени содержит большой объем информации, загруженной в базу данных (MS SQL). Портал обеспечивает интеграцию Интернет-ресурсов в области аналитической химии как российского, так и англо-язычного интернета. Добавлены тематические разделы: новые книги, включая анонсы книг на сайтах ведущих издательств, текущие конкурсы и гранты, новости портала и комиссий НСАХ РАН и др.. Для зарегистрированных организаций и фирм – производителей аналитического и лабораторного оборудования имеется сервис для самостоятельного размещения/изменения информации об их производственном профиле и новостей (приборах, семинарах и др.)

Портал также осуществляет электронную интеграцию многочисленного Российского сообщества химиков-аналитиков, например, работающего под эгидой НСАХ РАН и имеющего в своем составе комиссии по направлениям, научные ассоциации и семинары, периодические конференции и др. Для такой интеграции проводится разработка интерактивной электронной среды на основе специального сайта, создаваемого на основе службы Share Point Services (SPS), входящей в состав Windows.NET. Разрабатывается стратегия распределенного администрирования всей системы для обеспечения безопасной и надежной работы, способы наполнения контекстом и информационной интеграции. Проводится отладка функциональности системы и ее апробация на примере интерактивного сайта комиссии по преподаванию аналитической химии.

При поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N04-03-32751).

22C53

ОБ АКАДЕМИКЕ И.П. АЛИМАРИНЕ СЕГОДНЯ В ЭЛЕКТРОННЫХ ИСТОЧНИКАХ ИНФОРМАЦИИ

В.П. Колотов, В.И. Широкова

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, 19, kolotov@geokhi.ru

На сегодняшний день в сети Интернет опубликовано большое количество интересных документов об академике И.П. Алимарине. Можно только перечислить некоторые из них. Так, на сайте Института истории естествознания и техники РАН находим выдержку из книги историка Ю.И. Соловьева, посвященной исследованию периода новейшей российской истории химии [1]: «*Проблема интеграции академической науки и высшей школы, которая чрезвычайно актуальна сегодня, решалась учеными по-разному. Некоторым это удавалось блестяще. Таким примером может служить деятельность химика-аналитика, пионера в нашей стране в области микро- и ультрамикроанализа И.П. Алимарина (1903–1989). Алимарин с 1953 г. совмещал научно-преподавательскую деятельность в МГУ с научной — в Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского. …В своей автобиографии в 1966 г. он написал: «Главной задачей всей научной деятельности я считал воспитание молодых ученых» (с. 7). Согласитесь, для академика такое признание — исключительная редкость*». Ссылки на руководителя и его влияние на формирование личности ученого имеются в автобиографиях и воспоминаниях практически всех ведущих химиков-аналитиков (и не только аналитиков) России и стран бывшего СССР. Во всех электронных энциклопедиях, каталогах и справочниках, имеющих отношение к науке и выдающимся ученым, приводятся автобиографические данные или соответствующие ссылки на таковые. В списках всех образовательных программ, программах кандидатских минимумов имеются ссылки как на публикации И.П. Алимарина, так и на литературу (отечественную и переводную), вышедшую под его редакцией. В электронных каталогах библиотек можно найти практически исчерпывающие ссылки на монографии и публикации с его участием, на сайтах ряда издательств и интернет-магазинов можно заказать монографии, которые не потеряли своей актуальности и до сегодняшнего дня пользуются спросом.

Интересно, например, узнать, что в подборке «Важнейшие события первой половины XX века» приводится следующая информация: «*1929 г.: И.П. Алимарин (СССР) разработал колориметрический метод качественного определения фтора*» [2], а на сайте нефтяной компании «Лукойл» к 100-летию со дня рождения И.П. Алимарина опубликованы его автобиографические данные.

Ссылки на И.П. Алимарина можно найти не только на сайтах ряда организаций и высших учебных заведений с которыми он был связан (например, Академия наук, ГЕОХИ, МГУ, МИТХ, Плехановский институт и др.), но и в краеведческих материалах, например, г. Озерска, где рассказывается об организации аналитического контроля на радиохимическом заводе [3].

Весьма красноречивы сведения, полученные из базы данных Института научной информации (ISI, Филадельфия), характеризующие И.П. Алимарина как ученого: за период 1991 – 2003 г.г. его работы процитированны 363 раза.

К 100-летию со дня рождения И.П. Алимарина выпущен мемориальный компакт-диск [4], информационные материалы об И.П. Алимарине опубликованы и на сайте НСАХ РАН [5].

Число электронных документов и ссылок, посвященных И.П. Алимарину, постоянно растет, что показывает почти десятилетний период развития Российского Интернета.

1. Соловьев Ю.И. «Химики о себе». М.: «ВЛАДМО», УМИЦ «ГРАФ-ПРЕСС», 2001. 352 с.

2. Трифонов Д.Н. , Харитонова А.Н. (ИИЕТ им. С.И. Вавилова РАН): http://www.1september.ru/ru/him/2001/34/no_01.htm

3. Сохина Л.П. Организация аналитического контроля на радиохимическом заводе [О Виноградове А.П.]: http://ch-lib.ozersk.ru/library/projects/enc/ozersk/people_oz17.1.html

4. Мемориальный компакт-диск к столетию со дня рождения академика И.П. Алимарина: электронная версия книги: "Иван Павлович Алимарин. Очерки. Воспоминания. Материалы". Переиздание на компакт-диске книги: М.: Наука, 1993. 156 с. (Серия "Ученые России. Очерки, воспоминания, материалы"). ISBN 5-02-001636-5. /Предисловие акад. Ю.А. Золотова, 2003 г.; фотоальбом: «Иван Павлович Алимарин. Мгновения из жизни счастливого человека…» /Электронная версия: В.П. Колотов, В.И. Широкова. 2003 г. ГЕОХИ РАН.

5. «Аналитическая химия в России» - портал НСАХ РАН: http://www.rusanalytchem.org

Авторский указатель

А

Абашкин А.Ю. 105
Аббасзаде Г.Г. 177
Абдуллаев Р.И. 362
Абрамович О.В. 59
Августинович О.В. 247
Авсеенко Н.Д. 237
Адамсон В.Г. 215, 218
Азарова Ж.М. 106
Азизов А.А. 315
Акенеев Ю.А. 64
Аксенова А.Г. 96
Актуганова К.В. 133
Алакаева Л.А. 135
Алексеев А.М. 336
Алексеев В.Г. 188
Алексеев С.Г. 118
Алексеева Е.И. 264
Алексеевская Н.Н. 279
Аленина М.В. 370
Алиев Р.А. 148, 177, 304
Алиева З.М. 316
Алиева Р.А. 122, 177, 304, 315
Алимпиев С.С. 200
Алиханян А.С. 199
Алыева А.А. 361
Алыков Н.М. 326
Алыкова Т.В. 267, 366
Аль-Швейят М.И. А. 356
Амеличев В.В. 100
Амрахов Т.И. 142
Ананьева И.А. 197
Андреев А.В. 35
Андреев В.П. 91
Андрианов А.М. 141
Андриянов А.Ю. 148
Анохина Н.С. 329
Аношин Г.Н. 115, 218
Антонова Т.В. 140
Антонович В.П. 78, 121, 138, 141, 167
Анчикова Л.И. 103
Анчутина Е.А. 37
Апяри В.В. 293
Арабов М.Ш. 327
Арбузова Т.В. 165, 348
Ардинцева А.В. 167
Аристов И.В. 98, 124
Артемьева Е.Ю. 59
Артемьева И.В. 138
Артюков А.Ю. 194
Арыстанбекова С.А. 166, 173
Афзалетдинова Н.Г. 157
Ахмедов С.А. 315, 317, 364
Ахмедова М.С. 294
Ахунджанов К.А. 281, 346, 351

Б

Бабенко Н.К. 124
Бабкина С.С. 184
Бабулевич Н.Е. 58
Бабушкина А.Ю. 107
Бадавамова Г.Л. 159
Бадрутдинов В.Р. 130
Баженова Л.Н. 33, 357
Байрачная О.В. 159
Барагузина В.В. 202, 220
Бараковская И.Г. 343
Баранкевич В.Г. 268
Баранов Е.О. 259
Баранов О.В. 348
Баранова Н.В. 62
Басаргин Н.Н. 158, 162, 314, 318
Баскин З.Л. 321, 369
Бахтиаров А.В. 260
Бахур А.Е. 149, 150
Бебешко Г.И. 155
Безруков В.В. 116, 123
Бейзель Н.Ф. 45
Беклемишев М.К. 295
Белик В.М. 256
Беличева А.А. 63
Белова О.М. 199
Белозерова О.Ю. 268
Белоусова Л.И. 313
Бельтюкова С.В. 138, 187, 201
Беляев В.С. 352
Бендрышева С.Н. 136, 283, 284
Беняев Н.В. 217
Березин А.Г. 125, 126
Березина Л.А. 149
Березкин В.Г. 45
Берцев В.В. 335, 336
Бессарабова И.М. 245
Бессонова Е.А. 215
Бобрешова Е.Е. 348
Богатырев В.С. 20
Богдан А.В. 107
Боголицын К.Г. 228
Боголюк Г.Б. 32, 157
Богомолова И.В. 201, 204
Бозин Д.А. 328
Бозина Т.В. 34
Бойченко В.Д. 201
Болгова В.С. 328
Болдырев Н.Ю. 118
Бондаренко Г.Н. 140
Борзенко А.Г. 10, 25, 182, 355

Борисова Л.В. 295
Бородков А.С. 200, 351
Бослер Г. 124
Брайнина Х.З. 209
Бредихин В.Я. 53
Брусничкин А.В. 199
Брыкина Г.Д. 185
Будаев Д.А. 263
Будников В.Н. 284
Будников Г.К. 184, 193, 203, 204, 210, 211, 214, 229, 243, 349
Бузланова М.М. 325
Буйко Е.В. 319
Булатов А.В. 29, 89
Булатов М.Ф. 267
Бурмистрова Н.А. 357
Бурханова Н.Д. 281, 351
Бурылин М.Ю. 131, 132
Бутакова О.В. 172, 173
Бухбиндер Г.Л. 218
Буяновская А.Г. 343
Бызова Н.А. 367, 368
Былинкин Ю.Г. 137, 196, 204

В

Вандышев С.А. 369
Варламов В.П. 197
Варламова Р.М. 349
Васильева В.И. 38, 185
Васильева И.Е. 121
Василькова Е.А. 89
Великанова Т.В. 358
Вердизаде Н.А. 142, 184
Верещагин В.И. 334
Вершинин В.И. 26, 30, 167, 225, 229, 230
Веселова И.А. 205, 212
Винниченко М.Б. 336
Виноградов Е.А. 118
Виссарионова О.Н. 356
Вигер И.П. 241
Витюкова Е.О. 138
Вишневская Г.П. 366
Вишникин А.Б. 356, 365
Власенко А.С. 186
Власов Ю.Г. 83, 95, 106, 242
Власова И.В. 181, 225, 230
Власова И.Э. 148
Власова Н.Н. 313
Внукова А.А. 131
Вовкотруб Э.Г. 74
Волкова Г.В. 313
Волошин А.В. 128
Воробьева И.С. 286
Воронин Ю.В. 292
Воронков М.Г. 313
Воронова О.Б. 187
Ворончихина Л.И. 356
Воропаев В.А. 160
Вшивков А.А. 62, 227
Выражейкин Е.С. 369
Вязов И.Е. 126
Вяселев М.Р. 100

Г

Гавриленко И.Г. 195
Гавриленко М.А. 192
Гавриленко Н.А. 96
Гаврилов В.И. 348
Гаджиева С.Р. 142, 305
Гайнуллина Е.И. 148
Галактионова Е.Б. 274, 278, 329
Галимов Э.М. 58
Галкина А.А. 203
Галкина И.И. 214
Гамбаров Д.Г. 362, 363
Гамзаева У.Г. 316, 317
Гамидов С.З. 315
Ганеев А.А. 95, 99
Гансух Н. 269
Гареев Т.Е. 32
Гедмина А.В. 193, 243
Гелетий В.Ф. 121
Гендриксон О.Д. 368
Гецина М.Л. 85
Гильмутдинов А.Х. 11, 127, 128, 129
Гладких Э.А. 218
Глазков И.Н. 282
Глазырина Н.Ф. 156
Глебов Д.В. 100
Глухов Г.Г. 147, 165
Глухов М.А. 66
Глушко Н.И. 211
Глушков И.Н. 369
Годлевская О.Е. 192
Годовицын И.В. 100
Годон Л.А. 35, 171
Голева Р.В. 161
Голик Н.Н. 78
Гололобова Е.Г. 225, 229
Гольц Л.Г. 247
Горбатенко А.А. 117
Горбатенко Ю.А. 366
Горбова Н.С. 228
Горелов И.П. 108, 250, 252
Горовой П.Г. 195, 275
Городнюк В.П. 141
Горохов А.А. 75
Горячева И.Ю. 319
Грачев А.С. 85, 92
Гречников А.А. 200, 351
Грибов Л.А. 119, 133
Григорович К.В. 75, 79, 114
Григорчук О.В. 185
Григорьев А.В. 177

Григорьев Г.Л. 87
Григорьев Г.Ю. 116, 124, 125
Григорьева Л.А. 300
Григорьян Б.Р. 130
Гринштейн И.Л. 119
Гришин Л.А. 127
Губин А.С. 61
Гугля Е.Б. 213
Гужавин В.И. 149
Гумилева Л.В. 343
Гурдалиев Х.Х. 135
Гурковская Е.А. 210, 276, 277
Гурский В.С. 35, 87, 286
Гурьева Р.Ф. 320
Гурьянов М.А. 116, 123
Гусакова Н.Н. 39, 202, 232
Гусев В.Н. 251
Гусев С.С. 156
Гусейнов Ф.Э. 122

Д

Даваа С. 269
Давлетчин Д.И. 21, 254
Давлетшина Л.Н. 203, 204
Давыдов А.В. 359
Давыдова Е.Г. 365
Дальнова Ю.С. 133
Дамдинсурэн З. 269
Данилова В.Н. 76
Дворкин В.И. 19
Дегтярева О.А. 318
Дедков Ю.М. 29, 140, 235, 291, 294, 299, 302, 326, 327
Дедкова В.П. 300
Дедов А.Г. 168, 170, 254
Дедов А.С. 369
Дейниченко Н.В. 329
Демин В.А. 248, 249
Демкин А.М. 242
Демская Е.В. 188
Денисова А.В. 187
Дергунова Е.С. 86
Деревягина И.А. 156
Дерябина В.И. 54
Джераян Т.Г. 349
Дзангиев Б.Б. 367, 368, 369
Дзвонковский С.Л. 343
Дзыгалюк И.Г. 96
Дмитриев А.Б. 236
Дмитриенко С.Г. 50, 226, 293
Догадкин Н.Н. 148
Додин Е.И. 300, 352
Долгова Ю.Е. 46
Долманова И.Ф. 295
Домбровская М.А. 32, 33
Донец А.А. 135
Дорий А.С. 131
Дорий М.С. 132
Доронин С.Ю. 202, 346
Дорофеев В.Л. 195
Дорощук В.А. 65
Дричиц Н.Н. 173
Дрозд А.В. 256
Дроздова М.В. 107
Другов Ю.С. 280
Дружина Е.А. 204
Дубинецкий Н.А. 369
Дуйсебаева Т.Б. 50
Духанин А.Ю. 259
Дьяконова Е.В. 139
Дюринский А.С. 118, 291

Е

Евтюгин Г.А. 9, 193, 229
Егорова А.В. 121, 138
Ёжикова М.А. 33
Езерская Н.А. 49
Елизаров А.М. 229
Елисеева Т.В. 134
Емельянова Л.В. 217
Еременко Е.А. 254
Еремин С.А. 86, 193, 197, 199
Ермаков А.Н. 148
Ермаков В.В. 295
Ермолаева Т.Н. 84, 86, 227
Ермоленко Ю.В. 88, 106, 108
Ерошина О.А. 28
Ефимов А.А. 74
Ефимов О.Н. 253

Ж

Жаворонкова А.М. 212
Жарикова В.С. 185
Желтов А.Я. 108
Жемеричкин Д.А. 137, 196
Жердев А.В. 367, 368, 369
Жиброва Ю.А. 134
Жилинская К.И. 216
Жилов В.И. 199
Жмаева Е.В. 165
Жук Л.П. 205
Жуковский В.М. 227

З

Заврина С.В. 122
Заичко А.В. 54
Зайцев В.А. 260
Зайцев В.Н. 56, 79
Зайцев Н.К. 254, 255
Зайцев П.М. 369
Закирьянова И.Д. 74
Залов А.З. 142

Зарембо В.И. 248, 249
Зауэр Е.А. 63
Захаров В.А. 245
Захаров В.Ю. 369
Захаров Ю.А. 128, 129
Захарова Э.А. 54
Захарченко Е.А. 49
Заякина С.Б. 115
Згнетов А.В. 229
Зейналов Р.З. 315
Зеленков В.Н. 182
Земятова С.В. 88, 233
Зенкевич И.Г. 45
Зимин В.Н. 100
Зиновьева Н.В. 358
Зиятдинова Г.К. 210
Золотарь Р.Н. 247
Золотов Ю.А. 10, 15, 50, 84, 100, 266, 285, 316, 321
Зорин А.Д. 250
Зорина И.Е. 130
Зоров Н.Б. 117
Зрелова Л.В. 170
Зубков И.Л. 105
Зуев Б.К. 85, 92, 345
Зуев Д.М. 149, 150
Зуева М.В. 158
Зузаан П. 269
Зырянов Г.В. 367
Зяблов А.Н. 134

И

Иваненко В.В. 194, 263
Иванникова Н.В. 159
Иванов А.В. 118
Иванов В.М. 361
Иванов В.Ю. 77
Иванов И.Ю. 60
Иванов П.С. 241
Иванова Е.В. 247
Иванова Е.Е. 54, 246
Иванова Л.И. 192, 236
Иванова М.А. 136
Иванова Т.М. 149
Ивонина Т.С. 246
Игнатьев А.Д. 369
Избаш О.А. 159
Ильин Н.П. 259, 262
Ильина Ж.А. 181
Ильичева Н.Ю. 349
Ильченко Н.В. 56
Инкин А.С. 114
Иомдина Е.Н. 213
Ирха В.В. 50
Исаков М.С. 127
Исмагилова А.Р. 193
Истомина В.А. 355
Ишметова Р.И. 139
Ишханов Б.С. 148

К

Кабулов Б.Д. 281, 346, 351
Кадыкова Е.А. 254
Казаков А.Э. 295
Казаков В.А. 95, 99
Казалиева М.П. 364
Казанцева Н.В. 267
Кайшева Н.Ш. 192
Калабин Г.А. 118, 291
Калач А.В. 104, 347
Калашникова Н.Н. 137
Калеева Е.А. 181
Калинин А.В. 118
Калмыков С.Н. 150
Калмыкова Е.Н. 86
Калмычков Г.В. 121
Камаев А.В. 278
Каменев А.И. 241
Каменова Л.П. 77, 138
Камилова П.М. 90
Камчатная О.В. 59
Канакин С.В. 268
Капустина Е.В. 357
Карамзина Д.С. 157
Карандашев В.К. 72, 114, 349
Каранди И.В. 325
Карачунский А.И. 212
Каркешкин М.А. 205
Карнаухова Л.Ю. 205
Карпов Ю.А. 20, 133, 159
Карпушина Г.И. 314
Картамышев С.В. 108
Карцова Л.А. 215, 287
Касьянов В.Б. 96, 116
Каталевский Н.И. 57
Катасонова О.Н. 72
Качин С.В. 313
Кельина С.Ю. 29, 326, 327
Кенжеханова Ж.Т. 159
Кирейко А.В. 205
Кириллов А.И. 313
Кирияк А.В. 141
Кирсанов Д.О. 242
Кирчегина А.С. 188
Кирьяков В.С. 59
Кирющенков Е.Н. 295
Киселев А.А. 178
Киселева И.Н. 49, 370
Киселёва М.А. 231
Киселева Н.В. 67, 190
Клемешев С.А. 336
Кленкин А.А. 55, 57, 329
Клименко Т.Л. 329
Клименков В.Г. 25

Клищенко Р.А. 190
Клячко Ю.А. 276, 277
Князева Н.Е. 252
Ковалев И.Д. 47, 116, 123
Ковалева А.Ю. 232
Ковалева И.А. 33
Коваль Я.О. 220, 303
Ковальский К.А. 255, 348
Ковальчук Л.И. 27
Ковальчук Т.Н. 27, 167, 189
Кожевников И.В. 181
Кожемякин И.В. 168
Козлов В.А. 36
Козлова Л.М. 51, 65
Коковкин В.В. 45, 226
Колесов Г.М. 151, 359
Колодников В.В. 106
Колодяжный А.В. 167
Колоскова С.В. 209
Колотвин А.А. 281, 282
Колотов В.П. 15, 147, 148, 370, 371
Колпакова Н.А. 245, 247
Колычева Н.В. 253
Колядина Л.И. 106
Комарова Н.В. 284
Компанцев В.А. 192
Кондратьев А.Д. 330
Кондратьев В.В. 59
Конева О.А. 250
Конилов А.Н. 265
Конова Н.Ю. 30
Коновалова О.А. 103
Кононец М.Ю. 127
Кононова А.В. 283
Копейкина Ю.Н. 217
Коптева Е.В. 30, 167
Кораблина И.В. 57
Кордюков С.В. 156
Коренман Я.И. 61, 66, 97, 101, 102, 216, 350
Коржова Е.Н. 30, 36
Корнус И.В. 220, 303
Коробков В.И. 148
Коробова И.В. 122
Коровушкин В.В. 71
Королев А.В. 176
Королева Е.М. 215, 218
Королева Л.В. 300
Король А.А. 284
Король Е.А. 59
Коропенко Е.О. 55
Коротков А.С. 40
Короткова Л.И. 55
Корсакова Н.В. 302, 327
Коршикова Н.М. 241
Костина Ю.В. 140
Кострова С.С. 121
Котляр Е.Г. 235, 291
Котова Д.Л. 124, 189, 365
Котова Н.Н. 168, 170
Кощеева И.Я. 76, 160
Краев И.А. 58
Краснов И.И. 169, 172, 173, 174, 279, 333
Красный Д.В. 253, 369
Красовский П.В. 75, 79
Крат И.П. 192
Краюхин С.А. 358
Крекнин Ю.С. 177
Кренев В.А. 265
Кретинина А.В. 170
Кривцун В.М. 118
Кручкова Е.С. 231
Крылов А.В. 50
Крылов В.А. 50, 279
Крылова Е.В. 233
Крылова Т.А. 25
Крысанова Т.А. 124, 189, 365
Кубракова И.В. 48, 49
Кудашева Ф.Х. 32, 231, 278
Кудинов Д.А. 102
Кузнецов В.В. 88, 108
Кузнецова Н.С. 280
Кузнецова О.В. 30, 36, 168, 299
Кузьменко С.В. 260
Кузьмин А.Г. 170
Кулапина Е.Г. 202, 220, 234, 344
Кулапина О.И. 220
Кулиев К.А. 142
Куликов А.Ю. 186, 274
Куликова А.П. 242
Куликова Н.Н. 52, 77
Куличенко С.А. 51, 65, 196
Куприянова Т.А. 261, 262, 264, 265
Курбатов Д.И. 364
Курбатова Л.Д. 364
Кустов В.Н. 263
Кучеренко А.Г. 219
Кучкин А.М. 126
Кучменко Т.А. 97, 101, 102

Л

Лабутин Т.А. 117
Лавренова Л.Г. 226
Лазарева Е.Е. 186, 191
Лазук А.В. 213
Лакиза Н.В. 60
Ланцова И.И. 237
Лапин А.А. 182
Лаптев А.Л. 369
Ларин С.Л. 31, 40
Ларина Л.Н. 31, 245
Ларионова Е.В. 244
Латош Н.И. 139
Лебедева Р.В. 134, 268

Лебедь А.Б. 358
Лебедь Л.В. 232
Левинский В.В. 76
Левковская И.А. 188
Легин А.В. 83, 242
Легин К.А. 83
Леонтьев С.Е. 105
Лепендина О.Л. 343
Лизунова Г.М. 250
Липунов И.Г. 366
Липунова Г.Н. 366
Лисиенко Д.Г. 32, 33
Лисиенко М.Д. 33
Литвина М.Н. 314
Литвинова В.В. 117
Лобачев А.Л. 172, 174, 175, 209, 273, 281, 282, 343
Лобачева И.В. 172, 174, 273
Лобзин Е.В. 170
Логинов А.С. 319
Логинова К.А. 84, 100
Логинова Л.П. 186, 274
Ложкин В.И. 52, 157
Лопатин С.А. 197
Лоренц А.Л. 151
Лосев А.Г. 192, 313
Лосев В.Н. 319
Луговская И.Г. 161
Лунина В.К. 83, 244
Лупатов В.М. 58
Лыкова Е.О. 303
Лямина Г.В. 59, 241, 264, 265
Лямина О.И. 261, 262

М

Магасумова А.Т. 329
Мазняк Н.В. 313, 319
Майорова Е.Н. 177
Майорова Н.А. 275
Майстренко В.Н. 32
Макаров А.А. 287
Макаров Е.Д. 45
Макаров Л.В. 128
Макарова Т.А. 260
Макеев Е.В. 217
Малахов В.В. 73
Маликов Д.А. 314
Маликов О.Ф. 176
Малинка Е.В. 201
Малофеева Г.И. 317
Малых О.А. 100
Малых Т.Ф. 358
Малых Ю.М. 166
Малюгин С.Л. 126
Мамаев А.В. 173
Мамедова А.М. 361
Мансуров З.А. 245
Мансурова Р.М. 245
Мануилова Л.И. 149, 150
Маренкин С.Ф. 353
Маркова И.В. 242, 251
Маркова О.И. 91
Мартьянов А.А. 369
Марьин В.И. 359
Марьянов Б.М. 231
Марютина Т.А. 165, 273, 314
Маслий О.Г. 62
Матакова Р.Н. 159
Матвеева М.В. 169, 174
Матерн А.И. 139, 367
Махмудов К.Т. 142, 305
Мачехин Г.Н. 369
Машин Н.И. 134, 268
Машкина А.В. 206
Медведева Л.Я. 261
Медведовская И.И. 30
Медвецкий А.В. 316
Медянцева Э.П. 211, 214, 349
Меликова В.И. 304
Мелихова Е.В. 86
Мельник В.В. 220, 303
Мельник Ю.В. 220, 303
Мержа А.Н. 54, 60
Меркулов В.Г. 165
Меркулова Н.Л. 287
Метелев А.Ю. 194, 263
Мехович А.Г. 279
Мехралиева С.Д. 184
Мешкова С.Б. 141
Милонов М.В. 84
Мирзаева Х.А. 294
Митин А.В. 279
Митронов А.Н. 349
Михайлов С.Г. 353
Михайлова А.В. 320
Михайловская В.С. 343
Михалева Н.М. 344
Михеева В.А. 169
Михеева Н.В. 35
Мишина Е.И. 58
Могилевский А.Н. 251, 351
Моисеев А.Н. 58
Мокроусов Г.М. 59, 96, 241
Мокшина Н.Я. 22, 64, 191, 198, 217
Молчанова А.И. 275
Морозов С.В. 45
Моросанова Е.И. 10, 84, 91, 100, 106, 219, 285
Москалев Т.Ю. 125, 126
Москвин Л.Н. 74, 87, 89, 91, 95, 275
Мохова О.В. 96
Моходоева О.Б. 49
Мугинова С.В. 212
Музгин В.Н. 113, 149, 228
Мурзина Ю.Г. 106

Муртазина Н.Р. 197, 214
Мусатов А.В. 302
Мусин Р.З. 348
Мусин Р.Р. 348
Мустафин А.И. 354
Муханова А.А. 261, 262, 264, 265
Муштакова С.П. 133, 357
Мызникова И.В. 65, 292
Мысовская И.Н. 37, 157
Мясоедов Б.Ф. 15, 292
Мясоедова Г.В. 49, 292

Н

Набиев Ш.Ш. 116, 124, 125, 126
Наволоцкий Д.В. 89
Нагиев Х.Д. 362
Нагулин К.Ю. 103, 128, 129, 130, 366
Надеев А.В. 35
Надеждинский А.И. 116, 124, 125, 126
Наджафова О.Ю. 107
Назаров Б.Ф. 244
Наместников Д.Ю. 125
Насибулина Б.М. 294
Наумова Л.Б. 267
Небога С.В. 170
Неборако А.А. 348
Недосекин Д.А. 127, 136, 199
Некрасова В.В. 170
Немец В.М. 335, 336, 337
Нестеренко И.С. 197
Неудачина Л.К. 60, 62, 227
Нечаев М.А. 99
Нечаева Л.С. 198
Никитин М.М. 367
Никитина Н.А. 296
Никитина Т.Г. 91, 218, 232
Никифоров С.М. 200
Никифорова И.А. 234
Николаева Г.В. 253
Николаева Е.В. 113, 115, 181
Николайчук А.Г. 220
Никонович Г.В. 281, 351
Никулина А.В. 66
Никуличева О.Н. 345
Нифталиев С.И. 350
Новак Ю.М. 168
Новиков А.П. 150
Носенко С.В. 114
Носкова Г.Н. 54, 246

О

Обогрелова С.А. 130
Оболочкова А.Е. 205
Овчинников Д.К. 116, 123
Огурецкая А.В. 30
Ожогина Е.Г. 155
Олейникова Ю.А. 35, 334
Олиферова Л.А. 321
Ольсен К. 124
Омарова Р.Г. 168
Оносова С.П. 364
Орешкин В.Н. 120
Орлова А.О. 250
Осипова Е.А. 254
Оскотская Э.Р. 162, 314, 318
Островская В.М. 213, 261
Остроумов Г.В. 16, 156
Отмахов В.И. 325
Отрубянников Ф.И. 161
Очертянова Л.И. 199, 353

П

Павленко Л.Ф. 329
Павлинский Г.В. 259
Павлов В.Ю. 185
Павлов П.В. 175
Павлов С.М. 268
Павлова В.А. 77, 174, 282
Павлова Л.А. 268
Палесский С.В. 126
Панежда Е.В. 313
Панков С.А. 355
Панкратов А.Н. 238, 305, 306, 307, 308, 309, 353, 354
Пантелеева И.В. 319
Пантелеймоно А.В. 296
Панфилов П.В. 26, 225
Папина Т.С. 46
Парадина Л.Ф. 52, 77
Пардасова И.В. 352
Парошин Г.М. 212
Парчевский С.Г. 336
Пахомова Н.Н. 37, 52, 157
Пашаджанов А.М. 304
Пащенко С.Э. 126
Пеньковский А.И. 334
Первова И.Г. 366
Перевезенцева Д.О. 36
Першина И.С. 350
Петров А.А. 337
Петров Д.Б. 265
Петров Л.Л. 37
Петров Н.Н. 67
Петрова Е.В. 325
Петрович К.Г. 292
Петруня И.П. 185
Петрухин О.М. 98, 103, 317
Пикула Н.П. 37, 64
Пименов В.Г. 47, 58
Пиотровский Ю.А. 335, 336
Пирогов А.В. 10, 99, 185, 212
Писаев И.В. 84
Писарев Е.А. 56

Писарева Н.Е. 56
Пискунова М.С. 72, 183, 286
Плаксиенко И.Л. 56, 360
Погорелова С.П. 103
Погорельцев В.И. 210
Подшивалина Е.Ю. 103
Пожидаев Ю.Н. 313
Поленова Т.В. 182
Полухин Д.Ю. 282
Полякова Н.В. 194, 263
Поморцева А.В. 181
Понуровский Я.Я. 116, 124, 125, 126
Попов А.М. 117
Попова А.М. 287
Попова Н.В. 199
Попова Н.Н. 292
Попова Т.В. 77, 138
Портной А.Ю. 259
Потанина Л.С. 50, 279
Потапов А.М. 47
Потехина Е.В. 197
Потешин С.С. 116
Потешкина Е.В. 317
Прибылова В.А. 50, 279
Примина С.П. 166
Проскурнин М.А. 10, 11, 99, 127, 136, 199, 283, 284
Прохоров Д.А. 336
Прохорова Е.К. 46
Пупышев А.А. 130
Путьмаков А.Н. 115
Пухальская Л.В. 267
Пухова В.М. 231
Пущаровский Н.Д. 241
Пчелкин П.Е. 252
Пыхтеев О.Ю. 74
Пюэль У. 283, 284
Пяткова Л.Н. 50, 293

Р

Рагозина Н.Ю. 283
Радугина О.Г. 235, 302
Ракчеев М.А. 273, 314
Рапута В.Ф. 45
Рассказов С.В. 166
Растегаев О.Ю. 359
Ратникова Е.В. 33, 357
Ревельский И.А. 282
Ревенко А.Г. 260, 263
Ревинская Е.В. 172, 174, 273
Резник А.М. 349
Репина Е.Ю. 251
Рехарская Е.М. 182
Решетняк Е.А. 296
Ризванов И.Х. 348
Ровный С.И. 149
Роготнев А.С. 29
Роготнев В.А. 29
Родин А.А. 280
Родинков О.В. 87, 89, 275
Рожкова М.В. 280, 350
Розовский Ю.Г. 158, 162, 314, 318
Романенко И.М. 265
Романенко С.В. 28, 31, 40, 245
Романенко Э.С. 28
Рувинский О.Е. 34
Руденко Е.А. 89
Рудницкая А.М. 83, 242
Рузимурадов О.Н. 281, 346, 351
Русанова Т.Ю. 107
Русинов Г.Л. 139, 367
Рускол И.Ю. 264
Рустамов Н.Х. 304, 361
Рустамова К.С. 294
Рыжиков В. 124
Рыков Р.С. 118, 291
Рыков С.В. 118, 291
Рысев А.П. 90
Рябухин В.А. 295
Рязанова Г.Е. 232
Рясенский С.С. 108, 250

С

Саввин С.Б. 295, 300, 320
Савинова Н.В. 35
Савонина Е.Ю. 76, 273
Савушкин Р.В. 198
Савчук С.А. 359
Садовников А.А. 370
Садомцева О.С. 366
Салаев Ю.Н. 334
Салехетдинова М.С. 279
Салихджанова Р.М.-Ф. 21
Салюлев А.Б. 74
Самохина Л.В. 274
Самохина Ю.В. 232
Сапожников Д.Ю. 151
Сапрыкин А.И. 113, 126
Сапрыкин Л.В. 328
Сафарова В.И. 274, 278, 329
Сафина Г.Р. 211
Светлакова С.С. 33
Свинцова Л.Д. 36
Севастьянов В.С. 58
Сеземин В.А. 369
Селеменев В.Ф. 64, 134, 137, 189, 198, 365
Селиванов Ю. 124
Селиванова О.А. 350
Семенищева А.А. 50
Семенов В.Г. 74
Семенова И.В. 254
Семитуркина Н.А. 77
Сенчакова И.Н. 318

Сергеев Г.М. 72, 183, 286
Сергеев Ю.А. 59
Сергеева В.П. 183
Середа С.В. 84, 91
Серых Т.Г. 53
Сеффар Л. 88
Сидельников А.В. 231
Сидоренко Г.А. 71
Сизых Ю.И. 30
Силина Ю.Е. 101
Симакова О.Е. 162
Симаненко Т.В. 365
Симановский Я.О. 200
Скворцов В.Г. 219
Скворцов И.М. 359
Скворцова Л.Н. 231
Скопинцева В.Л. 198
Скорик Ю.А. 62
Скрипинец Ю.В. 121
Скрябина А.Е. 173
Слепченко Г.Б. 37, 54, 64
Сляднев М.Н. 10, 95, 99
Смагина Н.Н. 101
Смагунова А.Н. 36
Смирнов В.Б. 337
Смирнов И.Е. 219
Смирнова Е.В. 37, 157
Смирнова Т.Д. 137, 196, 204
Соборовер Э.И. 104, 105, 176
Созин А.В. 50
Созин А.Ю. 279
Соколова Л.И. 195, 206, 275
Соловьев А.А. 335, 336
Соломонов В.О. 236
Сомов А.Р. 127
Сонкина Н.А. 195
Сорокина О.А. 267
Сошникова С.А. 268
Спиваков Б.Я. 72
Ставровский Д.Б. 116, 125, 126
Староверов А.Е. 128
Стародубов А.В. 149
Стась И.Е. 246
Статкус М.А. 266, 321
Стеблевский А.В. 199
Стожко Н.Ю. 106
Столяров Б.В. 45, 335, 337
Стоянова И.В. 78, 141
Стоянова О.Ф. 137, 233
Страшилина Н.Ю. 347
Стрекаловский В.Н. 74, 149, 352
Стромберг А.Г. 28, 244
Стукал Е.А. 327
Сударушкин С.К. 39
Сулейманов Р.И. 362
Сумина Е.Г. 305
Сунцов А.А. 129
Супрун Е.В. 193
Супрунович В.И. 56, 360
Суриков В.Т. 113
Сутурин А.Н. 77
Суханов П.Т. 61
Суханова Л.С. 232
Сысоев А.А. 96, 116
Сюбаева С.Е. 195

Т

Таказова Р.У. 343
Тананаев И.Г. 292
Таничева И.В. 77
Тарасов В.В. 252
Татаева С.Д. 316, 317
Татко Д.А. 133
Темердашев З.А. 131, 132, 187, 190
Теплова Г.И. 274, 329
Терехова Т.В. 219
Терешин В.А. 59
Теслюк О.И. 187, 201
Тимухин Е.В. 141
Тимченко Н.В. 35
Титов А.Н. 358
Титова Н.П. 26
Тихова В.Д. 38, 345
Тихомирова Т.И. 316
Тихонов Ю.В. 213
Тогузов Р.Т. 213
Толмачева Т.П. 60, 246
Томилова О.А. 30
Топилова З.М. 141
Торопов Л.И. 355
Торопченова Е.С. 49, 370
Трифонова Е.Н. 265
Троицкий В.В. 167
Трофимова М.Е. 25
Трохименко О.М. 56, 79
Трубачев А.В. 171, 252
Трубачева Л.В. 171
Туманова А.Н. 134, 268
Турусова Е.В. 352
Тютюнник О.А. 160

У

Уваров Н.А. 186, 191
Уварова М.И. 186, 191
Удалов А.В. 190
Украинец И.В. 121
Уланская Л.В. 25
Ульбашева Р.Д. 135
Урюпин А.Б. 333, 345
Усова С.В. 176, 225, 229
Уткин В.В. 369
Утсономия С. 150
Учаева И.М. 307
Ушакова Л.С. 236

Ф

Фабелинский Ю.И. 251
Фадеева В.П. 38, 345
Фадеева И.К. 251
Файзуллаев О. 237, 358
Файзуллаев О.О. 237
Фарков П.М. 264
Фатьянова Е.В. 278
Фатюшина Е.В. 116, 217
Фаубель В. 283, 284
Фахруллин Р.Ф. 103
Федорина Л.И. 90
Федорова М.В. 108, 367
Федосеев К.Г. 199
Федотов П.С. 72, 76
Федулов Д.М. 254
Филиппенкова Н.Н. 170
Филиппов М.Н. 261, 262, 264, 265
Филоненко В.Г. 345
Финкельштейн А.Л. 264
Фокин В.Н. 216
Фомина Л.М. 333, 345
Фомина О.Г. 211
Фомина С.В. 106, 285
Фролова Е.А. 217
Фролова Е.Н. 366

Х

Хазель М.Ю. 64
Халилова Ф.Г. 177, 315, 363
Хамелин Д.Д. 334
Ханаев И.В. 52, 77
Харитонов А.Б. 103
Харитонов С.В. 248, 249
Харитонов Ю.Я. 219
Харитонова Е.Ю. 87
Харьков Н.Е. 20
Хасыкова В.В. 165
Хасьминская С.Д. 128
Хаханина Т.И. 232
Хисбуллин Ф.Ф. 32
Хмелев С.С. 353
Хоботова О.М. 46
Холевинская Л.В. 367
Холин Ю.В. 296
Холкина Т.В. 232
Холошенко Н.М. 250
Хомутова Е.Г. 20, 35, 90, 236
Хохлов В.Ю. 22, 191, 198, 217
Хохлова О.Н. 198, 217
Храпко Н.В, 187
Хтеранович О.Г. 232
Худайкулова О.А. 190
Худоногова Е.В. 260, 263
Худякова С.Н. 301
Хустенко Л.А. 245
Хушвахтова С.Д. 76

Ц

Царапкин А.В. 176
Цизин Г.И. 120, 266, 316, 321
Ципенюк Ю.М. 148
Цыбуля В.И. 336
Цыганок Л.П. 365
Цюпко Т.Г. 187

Ч

Чапак И.С. 131
Чапыжников Б.А. 148
Челнокова И.А. 193, 243
Чепелянский Д.А. 282
Черепанов И.С. 252
Черкашин Е.А. 260
Черкашин С.А. 220
Черкашина Т.Ю. 260, 263
Черкесова З. 135
Чернин С.М. 126
Чернов В.И. 246
Чернова О.Ю. 39, 50, 279
Чернова Р.К. 51, 65, 136, 202, 234, 292, 299, 346
Черновьянц М.С. 303
Чернышева О.С. 186
Чернышова Н.Н. 36
Чивирева Н.А. 78, 141
Чмиленко Т.С. 205
Чмиленко Ф.А. 122, 160, 205, 301, 356
Чубукова Т.М. 251
Чугуева Ш.С. 364
Чупахин О.Н. 367
Чупис В.Н. 359
Чуркин А.В. 252
Чухаркина А.П. 182
Чучалина И.В. 206
Чырагов Ф.М. 122, 142, 177, 304, 305, 315

Ш

Шабалин Д.А. 369
Шабанова Е.В. 121
Шайдарова Л.Г. 193, 203, 204, 243
Шакарова Д.Ш. 281, 346, 351
Шакиров М.М. 38
Шакирова В.В. 326
Шалабай А.В. 305, 306
Шамшурин Д.В. 183
Шаповалов Ю.П. 126
Шаповалова Е.Н. 197, 287
Шапошник В.А. 19, 20, 22, 38, 280
Шаталов Г.В. 191

Шацкая С.С. 156
Шведунов В.И. 148
Швоева О.П. 300
Шевченко А.М. 51, 56, 196
Шевченко Ю.И. 360
Шелковников В.В. 59
Шелпакова И.Р. 113
Шереметьев С.В. 108
Шеставин А.И. 63
Шеховцова Т.Н. 205, 212, 225
Шибаев С.С. 75
Шилобреева С.Н. 148
Широкова В.И. 242, 370, 371
Ширяева О.А. 133, 159
Шихова Л.К. 274, 329
Шкинев В.М. 253, 349
Шкумат А.А. 26
Шкутина И.В. 137, 233
Шлыкова О.В. 96
Шляхина Ю.В. 191
Шматко А.Г. 35, 171, 334
Шмелев А.Г. 128
Шорин С.В. 255
Шпак А.В. 212
Шпигун Л.К. 10, 83, 90, 244
Шпигун О.А. 9, 99, 185, 212, 281, 287, 330, 346, 351
Штыков С.Н. 107, 137, 196, 201, 204, 305, 319
Штыкова Л.С. 201
Шубина С.Б. 25, 79
Шуваева О.А. 45
Шустов В.В. 369
Шушеначев Я.В. 90

Щ

Щавлев А.Е. 305
Щеглова Н.В. 77, 138
Щербаева М.В. 95, 99
Щербаков И.Б. 47
Щербаков К.Г. 338
Щербакова М.А. 50

Э

Эйрих А.Н. 53
Экспериандова Л.П. 47
Эльчепарова С.А. 135
Эпштейн Н.Б. 219
Эстрина В.З. 274

Ю

Югай С.М. 351
Юденко В.И. 191
Юдина Н.В. 38
Юинг Р. 150
Юрченко О.И. 26
Юшка Т.И. 59
Юшкова Э.Ю. 318

Я

Ягов В.В. 85, 92
Яйцева Е.В. 114
Якушина О.А. 155
Ярошенко М.В. 360
Ясныгина Т.А. 166
Ястребова Н.И. 136
Ятлук Ю.Г. 60, 62
Яшин А.Я. 287
Яшин Я.И. 287

РЕКЛАМА