
Секция 7

*Аналитическая химия:
новые методы и приборы
для химических исследований и анализа*

Руководитель – академик *Ю.А. Золотов*

Устные доклады

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ДНК-СЕНСОРЫ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОМ, БИОХИМИЧЕСКОМ И ЭКОЛОГИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Бабкина С.С.,^а Улахович Н.А.^б

^аМосковский государственный открытый университет,
107996, Москва, ул. П. Корчагина, 22, sofia-babkina@mail.ru

^бКазанский (Приволжский) федеральный университет,
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18

Электрохимические ДНК-сенсоры и биоаффинные методы анализа на основе ДНК могут применяться в фармацевтическом, биохимическом и экологическом анализе как новые инструменты аналитической химии, благодаря чувствительности макромолекул ДНК к присутствию различных химических агентов, в частности, противоопухолевых фармпрепаратов и экотоксикантов. В качестве элементов распознавания ДНК-сенсоров применяют нативную ДНК (н-ДНК), денатурированную (д-ДНК), олигонуклеотиды, а также синтетические рецепторы на основе длинноцепочечных олигонуклеотидов, не имеющих природных аналогов – аптамеры. Биоаффинные взаимодействия биорецептор-эффектор на сенсоре моделируют реальные процессы, связанные с передачей наследственной информации, с действием лекарственных средств, мутагенов и канцерогенов. Возможность количественного определения эффекторов с помощью таких биоаффинных методов позволяет рассматривать ДНК как новый высокоспецифичный и чувствительный аналитический реагент.

В качестве примера применения ДНК и ДНК-сенсоров в фармацевтическом анализе представлены биоаффинные методы определения индольного алкалоида аймалина и антибиотика антрациклинового ряда – доксорубина (адрибластин), обладающих цитостатическим действием. Методы основаны на использовании разработанных амперометрических ДНК-сенсоров на основе нативной и ренатурированной иммобилизованной формы ДНК. Изучено взаимодействие с ДНК для количественной оценки сродства эффекторов. Время анализа составляет 25–30 мин, $c_n = 3,0 \times 10^{-10}$ моль/л ($s_T 0,33$) для аймалина и $1,0 \times 10^{-10}$ моль/л ($s_T 0,33$) для доксорубина. Проведено определение фармпрепаратов в сыворотке крови и в лекарственных формах – таблетках и инъекциях.

ДНК-сенсоры используются в экологическом анализе для изучения взаимодействия с ДНК и определения экотоксикантов, например, ионов металлов и их комплексов, ароматических аминов, афлотоксинов, бензпирена, полихлорбифенилов, этидиум бромид и т.д. Определение проводится в природной и питьевой воде, пищевых продуктах с высокой селективностью и чувствительностью на уровне наноконцентраций и ниже.

ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ПО ИНТЕГРАЛЬНОМУ АНАЛИТИЧЕСКОМУ СИГНАЛУ «ПЬЕЗОЭЛЕКТРОННОГО НОСА»

**Бердникова Е.В., Самойлова Е.И., Кучменко Т.А.,
Мишина А.А., Погребная Д.А., Умарханов Р.У.**

*ГОУ ВПО «Воронежская государственная технологическая академия»,
394036 Воронеж, пр-т Революции, 19, E-mail: an-mishina@yandex.ru*

Качество и безопасность питьевой, природной, сточной вод характеризуются комплексом показателей, определение которых проводят с применением различных методов анализа, что приводит к увеличению продолжительности исследования. Разработка тест-способов анализа, позволяющих экспрессно оценить комплекс характеристик объекта по результатам измерения интегрального показателя, такого как состав равновесной газовой фазы (РГФ), является актуальной задачей практической химии.

Цель работы: разработать тест-способ анализа различных категорий вод с применением анализатора газов «МАГ-8» на основе 8 пьезосенсоров.

В качестве объектов исследования изучены пробы питьевой, природной и сточной вод различной этимологии. Аналитическими сигналами анализатора «МАГ-8» являются кинетический «визуальный отпечаток» («В.О.»), «В.О.»-максимумов откликов массива сенсоров, хроночастотограммы сорбции паров летучих соединений, построенные с дискретностью 1 с, площадь «В.О.». Геометрические характеристики, значения площади кинетического «В.О.» и сигналы отдельных сенсоров содержат индивидуальную информацию о качественном составе РГФ над различными пробами.

Изучена сорбция компонентов РГФ над пробами воды различных категорий в статических условиях на тонких пленках сорбентов различной полярности и природы. Установлено, что широко применяемые бытовые фильтры удаляют примеси легколетучих органических соединений и тяжелых металлов без изменения жесткости воды. Состав РГФ существенно коррелирует либо с отдельными (содержание органических легколетучих веществ различных классов), либо с интегральным показателем (минеральный состав) воды. Возможно, высокоэкспрессное ранжирование проб воды с резко различающимися свойствами в серийном анализе. Без пробоподготовки и концентрирования возможно детектирование фенола, толуола, бензола в воде на уровне ПДК. Показаны сходство и особенности состава РГФ над пробами морской, океанской вод. Правильность результатов оценена стандартными методами определения основных показателей качества воды.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» 2009-2011, г/к № П2264 от 13.11.2009.

ОБНАРУЖЕНИЕ СВОБОДНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В АНАЛИТАХ МЕТОДОМ МАЛДИ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ДЕРИВАТИЗАЦИЕЙ

Борисов Р.С., Половков Н.Ю., Заикин В.Г.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект 29, e-mail: borisov@ips.ac.ru*

Масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) является эффективным методом исследования высокомолекулярных аналитов. Однако регистрируемые масс-спектры содержат пики только протонированных или катионизированных молекул, что пригодно для определения молекулярно-массовых характеристик, однако далеко не всегда позволяет устанавливать более тонкую структуру молекул. В некоторых случаях элементы структуры могут быть установлены с применением тандемной масс-спектрометрии и распада после источника, а также с использованием анализаторов FT-ICR. Большую помощь в решении этих задач может оказать и предварительная химическая модификация функциональных групп аналитов, позволяющая установить их число и характер. Настоящее сообщение посвящено использованию методов дериватизации концевых групп олигомеров (силилирование, ацилирование, получение оснований Шиффа), для определения числа и характера концевых групп олигомеров, дифференциации циклических и линейных олигомеров.

Ярким примером такой методологии является использование предварительного превращения концевых амино-групп в полиэтиленгликолях и функционализированных полиалкиленгликолях для определения их числа. Для проведения дериватизации функционализированных полиалкиленгликолей с концевыми амино-группами использовалось формилирование. На базе сравнения масс-спектров МАЛДИ исходных соединений и продуктов их химической модификации удалось установить количество свободных функциональных групп в индивидуальных олигомерах. Определение числа первичных амино-групп в олигомерах полиэтиленгликолей проводилось путем получения оснований Шиффа. Сравнительный анализ масс-спектров исходных полиэтиленгликолей и их производных позволил установить зависимость между массой олигомеров и числом свободных функциональных групп в нем.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов».

**НОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ
НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОЙ
МАТРИЦЕЙ/ПОВЕРХНОСТЬЮ ЛАЗЕРНОЙ
ДЕСОРБЦИИ/ИОНИЗАЦИИ (МАЛДИ/ПАЛДИ)
С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ**

Буряк А.К., Пыцкий И.С., Сердюк Т.М.

*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991, Москва, Ленинский пр. 31/4, АКBuryak@ipc.rssi.ru*

Методы МАЛДИ/ПАЛДИ позволяют исследовать неорганические и органические соединения на поверхностях разного типа. Перемещая лазерный луч по поверхности можно изучать распределение исследуемых молекул. Могут быть построены трехмерные диаграммы распределения вещества на поверхности где по осям X и Y указаны координаты, а по оси Z – концентрация. Используя такие диаграммы и опираясь на количество вещества, измеренное масс-спектрометрическим методом, можно изучать морфологию и химию поверхности. Интерпретируя диаграммы предполагают, что повышение концентрации на каком-то участке поверхности обусловлено морфологией поверхности, т.е. механическим или коррозионным нарушением, вызвавшим образование трещин, язв, питтингов в которых концентрация вещества отличается от концентрации на однородных участках. Другая причина – неоднородность химического состава поверхности на разных ее участках, приводящая к различной сорбции и хемосорбции. Обычно обе эти причины действуют одновременно, поскольку большинство реальных поверхностей геометрически и химически неоднородны. Анализ масс-спектров десорбированных молекул позволяет выявить влияние химии поверхности, проявляющееся в изменении фрагментации, соотношении молекулярных и кластерных ионов, изменении молекулярно-массового распределения для тестовых молекул.

Проведено исследование химии и морфологии поверхности конструкционных материалов на основе алюминия и его сплавов, контактировавших с различными агрессивными средами. Выяснено, что галогениды серебра, никеля и нитробензойные кислоты наилучшим образом подходят в качестве тестовых молекул для материалов данного типа. Построены трехмерные диаграммы распределения молекул по поверхности. Показано, что используемые тестовые молекулы позволяют надежно идентифицировать неоднородные участки поверхности. Предложены математические и химические критерии, позволяющие классифицировать поверхности в зависимости от их химии и морфологии.

Работа выполнена при поддержке Программы № 8 Президиума РАН.

РАЗРАБОТКА ИНФОРМАЦИОННОЙ CALS-СИСТЕМЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

Вендило А.Г., Трохин В.Е., Трынкина Л.В., Бессарабов А.М.

*Государственный научно-исследовательский институт химических реактивов
и особо чистых химических веществ (ФГУП «ИРФА»),
107076, Москва, Богородский вал 3, e-mail: luba1510@yandex.ru*

Нами разрабатывается и выпускается широкий ассортимент органических растворителей особой чистоты: алифатические и ароматические углеводороды, галогено- и нитропроизводные, спирты, карбоновые кислоты, простые и сложные эфиры, амиды кислот, нитрилы, кетоны, сульфоксиды и др. Основными их потребителями являются микроэлектроника, волоконная оптика, оптическое стекловарение, фармацевтика, тонкий органический синтез и др.

Требования, предъявляемые к качеству реактивов, очень высоки: содержание катионных примесей на уровне 10^{-8} – 10^{-9} % масс., анионных примесей $1\text{--}5 \cdot 10^{-4}$ % масс. Для аналитического контроля качества органических растворителей особой чистоты применяется современное аналитическое оборудование. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой позволяет определять весь спектр примесей катионов металлов. Ионная хроматография, позволяет определять неорганические и органические анионы, амины и другие органические соединения в ионной форме. Примесь микрочастиц (приведенным диаметром 0,5 мкм и менее) определяются методом лазерной дифракции. На сегодняшний день разработанные технологии производства и методы анализа, позволили получить растворители по качеству не ниже европейских производителей.

Аналитический мониторинг ассортимента органических растворителей осуществляется на основе разработанной нами системы компьютерного менеджмента качества. Программный комплекс создан на основе информационных CALS-технологий¹. Система осуществляет ввод, обработку и хранение информации об основных элементах аналитического мониторинга: перечень объектов для контроля (классификатор веществ); сведения об используемых аналитических методах (включая предварительные этапы – отбор пробы и подготовка к анализу); сведения об эксплуатации используемых приборов; метрологическое обеспечение работы; блок нормативно-технической документации (ГОСТ, ТУ и пр.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bessarabov A.M., Zhdanovich O.A. Journal of Applied Polymer Science. 2008, **110**, 4016.

Работа при финансовой поддержке Минобрнауки России, проект 16.1.СА.12.8003.

МЕТОДОЛОГИЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА НЕРАЗДЕЛЕННЫХ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Вершинин В.И.

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,
644077, Омск, пр.Мура, 55а. e-mail vyvershinin@yandex.ru*

Смеси органических соединений (лекарственные препараты, нефтепродукты, пищевые продукты и др.) часто надо анализировать спектрофотометрическим методом без разделения смеси. В таких ситуациях возникают недостаточно исследованные проблемы общего характера, не связанные с природой аналитов и выбором области спектра. Более значимый фактор – тип информации, получаемой в каждом случае (определение единичного компонента, раздельное определение компонентов, определение суммарного содержания группы компонентов, раздельное определение ряда групп аналитов). Важнейшие проблемы при решении таких задач: 1 – наложение спектров компонентов, 2 – внутригрупповые различия коэффициентов поглощения, то есть неодинаковая чувствительность суммарного сигнала к разным компонентам, 3 – неаддитивность сигналов, 4 – не вполне известный качественный состав смеси. Соответствующие исследования ведутся в ОмГУ с 2000 г. Закономерности, выявленные на модельных смесях, мы применили для создания экспрессных и прецизионных методик анализа нефтепродуктов, лекарственных препаратов, различных вод и др.

Недавно И.В.Власова установила, что проблема 1 решается с применением хемометрических алгоритмов, особенно метода ПЛС. При правильном конструировании обучающей выборки ПЛС позволяет с высокой точностью определять индивидуальные и суммарные концентрации компонентов. Сложнее решить проблему 2. При оценке суммарного содержания в пересчете на некоторое стандартное вещество возникают систематические погрешности. Они зависят от внутригрупповых различий коэффициентов чувствительности, от состава смеси и от выбора стандартного вещества. Выведенные формулы позволяют оптимизировать этот выбор и улучшить точность оценки суммарных содержания даже при использовании традиционных одномерных градуировок.

Проблема неаддитивности (3) до сих пор аналитиками не исследовалась. Будут рассмотрены причины отклонений от аддитивности (ОА); способы выявления статистически значимых ОА; влияние ОА на результаты анализа при разных способах расчета концентраций; способы снижения систематических погрешностей. Будут также обсуждаться перспективные направления исследований. Многообещающим способом решения проблемы 4 представляется применение систем компьютерной идентификации.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В СОЗДАНИИ И ПРИМЕНЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

Власов Ю.Г., Ермоленко Ю.Е., Калягин Д.С., Колодников В.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9,
e-mail: sensor2000@vk5346.spb.edu*

Сенсоры привлекают внимание исследователей и практиков в связи со своей низкой стоимостью, небольшими размерами, возможностью в специальных условиях селективно определять различные вещества как в лабораторном, так и при внелабораторном применении. Несмотря на столетний юбилей со дня появления первых сведений о возможности создания химических сенсоров (1909 г., стеклянный электрод), эта область аналитической химии продолжает интенсивно развиваться. Это видно по большому числу международных конференций (Eurosensor, Chemical Sensors, Biosensors, ISOEN – электронный нос и язык, Matrafured symposium и др.), на каждой из которых обычно бывает представлено от 150 до 400 докладов. Для дальнейших успешных исследований и применения химических сенсоров важно знать новые научные тенденции развития сенсоров и новые направления их применения.

К таким новым тенденциям в развитии химических сенсоров можно отнести следующие: 1. Снижение нижнего предела обнаружения с 10^{-5} - 10^{-6} М на несколько порядков вплоть до наноконцентраций и ниже. 2. Миниатюризация с использованием современной микроэлектронных технологий, в частности, усовершенствование создания ИСПТ (ISFET) – ионоселективного полевого транзистора, создание ЛССТ (LSST) – сканируемого лазером потенциометрического сенсора и ЛЭПС (LAPS) – светостимулируемого потенциометрического сенсора, создание микроэлектронных аналитических устройств lab-on-the-chip или μ -TAS. 3. Использование сенсорных систем типа «электронный язык» и «электронный нос» вместо единичных сенсоров для решения проблем селективности и расширения круга анализируемых объектов. 4. Создание наносенсоров путем использования современных достижений нанотехнологий. 5. Применение новых технологий создания толстых и тонких пленочных чувствительных мембран. 6. Применение новых мембранных материалов (на основе электропроводящих полимеров, ионофоров и др.). 7. Новые теоретические рассуждения.

В докладе приводятся последние достижения в области исследования и создания химических сенсоров, включая работы авторов доклада, и на конкретных примерах показаны перечисленные выше тенденции.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Вошкин А.А., Михиранов П.П., Шишилов О.Н., Костанян А.Е.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект 31, e-mail: aav@igic.ras.ru*

В настоящее время интенсивно развиваются методы жидкость-жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой, называемые также центробежной хроматографией. Они используются как в препаративных целях, так и для очистки и разделения фармацевтических продуктов в полупромышленных масштабах. Эти методы можно рассматривать как процессы динамической экстракции. В ИОНХ РАН разработаны несколько новых вариантов непрерывных и циклических процессов динамической экстракции, не требующих применения центрифуг¹⁻⁷. Основным достоинством этих процессов является сочетание простоты и производительности жидкостной экстракции с высокой эффективностью хроматографии.

Проведен сравнительный анализ непрерывных и циклических моделей динамических процессов жидкостной экстракции.

На основе теории непрерывной и циклической хроматографии⁵⁻⁷ разработано программное обеспечение математических моделей процессов динамической экстракции, с использованием которых выполнены численные исследования.

Предложенные расчетные модели могут быть использованы для интерпретации экспериментальных данных, расчета и оптимизации процессов экстракционно-хроматографического разделения веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Костанян А.Е., Вошкин А.А., Холькин А.И., Белова В.В. Патент РФ № 2403949, 2010.
2. Костанян А.Е., Вошкин А.А. Патент РФ № 2342971, 2009.
3. Костанян А.Е., Вошкин А.А., Кодин Н.В. // Химическая технология. 2010. № 5. С. 297-303.
4. Kostanyan A.E., Voshkin A.A. // Journal of Chromatography A. 2009. Т. 1216. № 45. С. 7761-7766.
5. Kostanyan A.E. // Journal of Chromatography A. 2008. Т. 1211. № 1-2. С. 55-59.
6. Kostanian A.E., Voshkin A.A. // Journal of Chromatography A. 2007. Т. 1151. № 1-2. С. 126-130.
7. Костанян А.Е., Вошкин А.А. // Теоретические основы химической технологии. 2011. Т. 45. № 1. С. 68-74.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН №8 (проект: Пульсационно-циклическая жидкость-жидкостная хроматография).

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗООБРАЗУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ В ПОРОШКАХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Григорович К.В., Красовский П.В.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Москва, Ленинский пр.4, grigorov@imet.ac.ru*

Основной особенностью наноразмерных порошков является большая величина удельной поверхности (2 до 100 м²/г.) и высокая химическая активность. Содержание кислорода в металлических нанопорошках на порядок превышает содержание всех остальных примесей и определяет общую чистоту материала. В порошках ($S_{уд}$ в 2-3 м²/г) содержание кислорода может составлять минимум 0,2 ÷ 0,3 % масс., в порошках с ($S_{уд}$ в 20-100 м²/г) может достигать 2 ÷ 10 % масс. Именно поэтому газообразующие примеси в порошках находящиеся в различных формах, подлежат обязательному контролю.

В докладе представлено развитие современных методов термической экстракции в несущем газе для избирательного определения форм присутствия легких элементов (C,O,N,H) в порошках, в том числе наноразмерных порошках, металлов, сплавов и соединений. Обсуждается проблемы анализа, методик определения, метрологии и стандартных образцов. Показано, что особое внимание должно быть уделено разработке способов пробоотбора, пробоподготовки и хранения образцов, с учетом природы и состояния поверхности порошков.

Обсуждаются оригинальные методики анализа наноразмерных порошков тугоплавких металлов, карбидов на содержание кислорода в разных химических формах. Методики позволяют определить, как общее содержание кислорода в нанопорошках так и содержание кислорода в форме оксидов, в форме воды, хемосорбированный на поверхности частиц кислород. В работе показано, что содержание кислорода в форме сорбированной на поверхности наноразмерных порошков H₂O может достигать 50 % от общего содержания кислорода. Правильность идентификации форм присутствия кислорода в исследуемых материалах подтверждена термодинамическими расчетами и методом рентгенофазового анализа. Обсуждаются вопросы окисления порошков при хранении. Разработанная методика определения массовой доли оксидной формы кислорода в порошковом вольфраме и его монокарбиде методом горячей экстракции в несущем газе аттестована Испытательным аналитико-сертификационным центром ГИРЕДМЕТ.

ВЫБОР СТРАТЕГИИ ПРИ КОНТРОЛЕ СТАБИЛЬНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Дворкин В.И.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 29,
e-mail: dvorkin@ips.ac.ru*

Контроль стабильности с помощью контрольных карт играет важную роль в обеспечении качества химического анализа¹. Для повышения эффективности применения контрольных карт средних значений Шухарта часто используют «правила Вестгарда»², представляющие собой алгоритм выявления выхода процесса анализа из-под контроля. Недавно были предложены другие, более «мягкие» наборы правил, при выборе между которыми учитывается соотношение между реальными погрешностями и общими требованиями к качеству измерений, например, требования к качеству продукции (общая допустимая погрешность измерений)³.

Рассматриваются различные ситуации, возникающие при использовании этих наборов правил в реальной аналитической лаборатории. Показано, что оценки систематической погрешности, основанные в основном на результатах межлабораторного эксперимента (проведенного, например, при аттестации стандартного образца) могут быть сильно смещенными из-за матричных эффектов. В то же время эти погрешности в большой степени влияют на выбор стратегии при контроле стабильности. Кроме того, современные методы обеспечения качества предусматривают максимально возможный «запас качества» (см., например, концепцию «6 сигма»).

С учетом этого в большинстве случаев представляется нецелесообразным ослаблять требования при контроле стабильности, используя более «мягкие» наборы правил выявления выхода процесса анализа из-под контроля.

ЛИТЕРАТУРА

1. ISO 5725:2004 "Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results". Part 6: Use in practice of accuracy values.
2. Westgard J.O., Barry P.L., Hant M.R., Groth T.A. Clin. Chem., 1981, **27**, 493.
3. Westgard J.O., Westgard S.A. Am.J.Clin.Path., 2006, **125**, 343.

РАССЛАИВАЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ БЕЗ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

**Дегтев М.И., Рогожников С.И., Аликина Е.Н.,
Попова О.Н., Чегодаева С.В., Русакова А.В.**

*Пермский государственный университет,
614990, Пермь, ул. Букирева, 15, E-mail: anchem@psu.ru*

Расслаивающиеся системы с единственным жидким компонентом – водой – имеют ряд преимуществ перед жидкофазной экстракцией ионов металлов в органический растворитель. Во-первых, процесс экстракции осуществляется без применения токсичных, пожароопасных и легколетучих органических растворителей. Во-вторых, органическая фаза объемом 1,5-2,5 мл содержит максимальные концентрации органического основания и кислоты, обеспечивающие количественное извлечение ионов металлов. В-третьих, органическую «микрофазу» удобно использовать для последующего определения ионов металлов любым подходящим инструментальным методом. И, наконец, в-четвертых, при использовании расслаивающихся систем достигается полнота и простота реэкстракции ионов металлов; во многих случаях «микрофаза» растворяется в воде, что значительно упрощает процесс пробоподготовки.

На кафедре аналитической химии Пермского университета детально изучены расслаивающиеся системы антипирин (АП) – монохлоруксусная кислота – вода; АП – пирокатехин – вода; АП – трихлоруксусная кислота – вода; диантипирилметан и его производные (ДАА) – бензойная кислота (БК) – HCl (H₂SO₄, H₃PO₄) – вода; ДАА – БК – HCl (H₂SO₄, H₃PO₄) – NH₄SCN – вода; ДАА – салициловая кислота (СК) – HCl (H₂SO₄, H₃PO₄) – вода; ДАА – СК – H₂SO₄ (H₃PO₄, HCl) – KJ – вода и др.

С участием АП исследована экстракция более 30-ти ионов металлов, показано, что при pH 2-3 в «микрофазу» количественно извлекаются ионы Hg(II), Co(II), Fe(III), Sc, Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Th, Mo(VI), Cr(III). Разработаны методики разделения, концентрирования и последующего экстракционно-фотометрического определения Cr(III), Fe(III), Co(II), Th, Sc, Zr(IV), Hg(II) и Ti(IV).

В расслаивающихся системах с БК и СК исследована экстракция Cu(II), Hg(II), Zn, Cd, Co(II), Mn(II), Fe(III), Ga, In, Tl(III), Cr(III), Sn(II, IV), Mo(VI), Ti(IV); установлены состав экстрагируемых соединений и механизм экстракции, роль органической кислоты в процессе экстракции; определены значения концентраций реагента и лиганда, обеспечивающие 50 %-ную экстракцию ионов металла; рассчитаны приближенные значения констант распределения комплексов и частных констант их экстракции.

**АНАЛИЗ АМИНОКИСЛОТ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО
ЗОННОГО ЭЛЕКТРОФЕРЕЗА НА МИКРОФЛЮИДНОМ ЧИПЕ****Евстрапов А.А., Буляница А.Л., Лукашенко Т.А., Рудницкая Г.Е.**

*Учреждение Российской Академии Наук Институт аналитического
приборостроения РАН (ИАП РАН),
190103, Санкт-Петербург, Рижский пр., 26,
e-mail: an_ews@mail.ru*

Аминокислоты играют большую роль при обмене веществ в организмах, в биохимическом синтезе белков и пептидов. Их обнаружение и количественное определение представляет важную задачу, решение которой дает полезную информацию для многих областей науки и технологий. Поэтому актуальной является разработка новых высокотехнологичных аналитических методов исследований аминокислот.

В ИАП РАН проводятся работы по созданию аналитических систем на основе микрочиповых технологий («лаборатории на чипе»)^{1,2}, которые обладают рядом значительных преимуществ по сравнению с их макроаналогами^{3,4}. Основной таких систем являются аналитические микрочипы, в частности – микрофлюидные чипы. Для электрофоретических методов анализа созданы экспериментальные образцы стеклянных микрофлюидных чипов с различной топологией. В данной работе представлены результаты исследований по созданию методик анализа смеси аминокислот, меченных флуоресцентной меткой, методом капиллярного зонного электрофореза на стеклянном микрофлюидном чипе. Получено воспроизводимое разделение модельной смеси четырех аминокислот за время менее 60 сек. При этом объем пробы составляет 8-10 мкл.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Евстрапов А.А., Буляница А.Л., Курочкин В.Е., Петряков А.О., Рудницкая Г.Е., Сальникова Т.А., Алексеев Я.И.* Журнал аналитической химии 2004, 59, 6. 587-594.
2. *Евстрапов А.А., Рудницкая Г.Е., Петухова Н.А.* Научное приборостроение 2005.15, 2. 27-40.
3. *Pumera M.* Electrophoresis 2007, 28, 2113–2124.
4. *Bo Xu, Xiaojun Feng, Youzhi Xu, Wei Du, Qingming Luo, Bi-Feng Liu.* Analytical and Bioanalytical Chemistry 2009, 394, 1911–1917.

Работа выполнена в рамках Программы Фундаментальных исследований Президиума РАН «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследование структуры веществ и материалов», проект «Микрофлюидные чипы для анализа биополимеров».

ИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

**Егоров В.В.,^а Болотин А.А.,^а Астапович Р.И.,^а
Назаров В.А.,^б Андрончик К.А.,^а Здравчек Е.А.^а**

^а*Белорусский государственный университет,
220030, Минск, ул. Ленинградская, 14, e-mail: egorvv@bsu.by*

^б*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем,
220030, Минск, ул. Ленинградская, 14*

Фармацевтический анализ является перспективной сферой применения жидкостных ионселективных электродов (ИСЭ), что, наряду с объективными достоинствами потенциометрии, обусловлено следующими обстоятельствами. Во-первых, наличием в арсенале лекарственных средств большого количества ионогенных веществ – органических кислот, оснований и их солей, обладающих достаточно высокой липофильностью, необходимой для достижения приемлемых характеристик ИСЭ. Во-вторых, относительной простотой и жесткой регламентированностью состава лекарственных форм, что позволяет оценить влияние матрицы и исключить появление грубых промахов, возможных при анализе объектов неизвестного состава вследствие недостаточной селективности ИСЭ.

Нами систематически изучено влияние состава мембраны на функционирование электродов, обратимых к катионам физиологически активных аминов (ФАА) и анионам физиологически активных кислот – нестероидных анальгетиков и антибиотиков пенициллинового ряда. Установлено, что варьирование природы пластификатора, прежде всего, его основности, позволяет изменять селективность электродов по отношению к катионам ФАА на 5 и более порядков. Примерно такой же эффект достигается по отношению к физиологически активным карбоксилат-анионам (относительно гидрофобных неорганических анионов) при введении в мембрану нейтрального переносчика – гептилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты. На основании установленных закономерностей разработаны электроды для определения амброксола, амиодарона, анаприлина, бромгексина, верапамила, винпоцетина, дротаверина, кетотифена, лоперамида, мидантана, метоклопрамида, ремантадина, тербинафина, триметоприма (катионы), а также диклофенака, ибупрофена, напроксена, кетопрофена, бензилпенициллина (анионы) и баклофена (аминокислота) в субстанциях и лекарственных препаратах. Определение анионов проводится в варианте прямой потенциометрии, катионы аминов можно определять также методом осадительного потенциометрического титрования тетрафенилборатом натрия. В последнем случае определение вышеперечисленных аминов возможно с помощью одного (универсального) электрода.

ИНВЕРСИОННАЯ КУЛОНОМЕТРИЯ-НОВЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Ермаков С.С.

*Санкт-Петербургский государственный университет,
Химический факультет, 198504, Санкт-Петербург,
Университетский пр. д.26, e-mail: sermakov-jun1@yandex.ru*

К настоящему времени предложено несколько вариантов инверсионных электрохимических методов, не требующих концентрационной градуировки. К ним относятся инверсионная вольтамперометрия с пористыми электродами, «безградуировочный» вариант инверсионной хронопотенциометрии, «динамическая кулонометрия». В основу инверсионной кулонометрии положены принципы инверсионной вольтамперометрии и потенциостатической кулонометрии. Для определения концентрации анализируемого вещества предлагаемым методом требуется, используя ИВА-измерения найти количество электричества Q_{∞} , необходимого для полного электрохимического превращения аналита на электроде. Далее, количество определяемого вещества может быть рассчитано по закону Фарадея. Значение Q_{∞} может быть найдено как по формуле Мейтса так и с использованием для расчетов, определяемой в предварительном эксперименте кулонометрической константы электрохимической ячейки. Первый вариант метода включает как минимум три измерения. Второй вариант метода является более экспрессным, но требует предварительного определения кулонометрической константы электрохимической ячейки по отношению к каждому аналиту. Экспериментальная проверка обоих вариантов метода проведена на примере определения меди, кадмия, свинца, цинка, ртути и мышьяка в модельных растворах и природных водах на ртутно-графитовом пленочном, золотом и золото-графитовом пленочном электродах.

Изучены зависимости скорости изменения концентрации аналита от времени электролиза, объема раствора, скорости и гидродинамического режима перемешивания и площади рабочего электрода. Рассчитаны кулонометрические константы электрохимических ячеек для различных условий измерений и аналитов. Показано, что метод особенно эффективен при использовании печатных электродов и малых объемов раствора.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ «ЖИРНОСТИ» КОЖИ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ ОКСИТЕРМОГРАФИИ

Зуев Б.К., Сараева А.Е., Моржухина С.В.

*Международный университет природы, общества и человека «Дубна».
Кафедра химии геохимии и космохимии.
141980, Московская обл., г. Дубна, ул. Университетская, 19,
e-mail: kafchem@uni-dubna.ru*

Необходимость определения типа кожи не вызывает сомнений ни у косметологов, ни обычных потребителей¹. Предлагаемый подход основан на пробоотборе органического вещества с поверхности кожи путем прижата специального пробоотборника (торец кварцевой палочки) с последующим определением органического вещества, перешедшего на торец пробоотборника методом окситермографии. Кварцевая палочка с органическим веществом на торце подается в высокотемпературный реактор, через который прокачивается смесь газа с заранее заданным парциальным давлением кислорода. На выходе из реактора ставится датчик (сенсор) кислорода, который непрерывно контролирует содержание кислорода, выходящего из реактора. По мере поступления палочки в реактор происходит ее нагрев и окисление органических веществ находящихся на конце палочки кислородом. Датчик кислорода фиксирует уменьшение содержания кислорода, выходящего из реактора. На графике зависимости концентрации кислорода от времени появляется отрицательный пик, который характеризует количество кислорода, затраченного на окисление веществ (в единицах ХПК). Результаты анализа получаются в виде окситермограмм – зависимость потребления кислорода от времени температурно-кинетический процесс или от температуры образца в ходе его нагрева, и являются характерными для органических и других окисляемых веществ. Новизна данного подхода была подтверждена несколькими патентами РФ. Метод является наиболее удобным, безопасным, экспрессным и сравнительно не дорогим. Была проведена серия экспериментальных исследований кожи человека, проба бралась с разных участков тела. Анализ полученных окситермограмм показал, что характер графиков зависит от участка кожи. Окситермограммы могут подтверждать индивидуальные особенности «рисунка» кожи. Полученные данные могут быть использованы в косметологии, в медицине, как возможность предотвращения заболеваний внутренних органов человека по потовыделениям его кожи (метод окситермографии позволяет делать количественные измерения).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кумар В. Как ухаживать за кожей. – М., СПб.: Дилия, 2003.

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, СФОРМИРОВАННЫЕ МЕТОДАМИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

Кабулов Б.Д., Абдурахманов И.Э., Тиллайев С.У.

Самаркандский государственный университет.

140104. г.Самарканд, Университетский бульвар-15. ergash50@yandex.ru

В связи с необходимостью постоянного контроля состава атмосферного воздуха разработка новых газочувствительных материалов для химических сенсоров является одной из актуальных задач аналитической химии. Особый интерес представляют миниатюрные газовые сенсоры полупроводникового типа, сочетающие простоту и дешевизну конструкции с высокой чувствительностью. Одними из наиболее полно удовлетворяющих выше перечисленным требованиям являются полупроводниковые датчики на основе оксидов металлов: SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , NiO и т.д., сформированные методами золь-гель технологии.

Золь-гель технология – технология получения материалов с определенными химическими и физико-механическими свойствами, включающая получение золя и перевод его в гель. Последнее время золь-гель технологии часто используются при производстве высокоэффективных химических сенсоров неорганических и органических газов [1-2]. На первой стадии золь-гель технологии формируется химический состав продукта, который получают в виде высокодисперсного коллоидного раствора-золя. Размер частиц дисперсной фазы в стабильном золе 1-1000 нм. Увеличение концентрации дисперсной фазы приводит к появлению коагуляционных контактов между частицами и началу структурирования–гелеобразования.

В ходе данной работы золь-гель методом были синтезированы пленки оксидов металлов на различных подложках, толщиной от 0,1 до 0,4 мкм.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой газочувствительности пленок на основе оксидов металлов сформированных золь-гель методом, что свидетельствует о перспективности применения этого метода для создания активных элементов датчиков химического состава газов.

Результаты экспериментов позволили разработать селективный полупроводниковый сенсор определения горючих газов в газовоздушных смесях. На основе разработанных сенсоров нами был изготовлен автоматический газоанализатор горючих газов, выполненный в виде переносного прибора и предназначенный для измерения концентрации отдельных компонентов в газовых пробах.

ЛИТЕРАТУРА

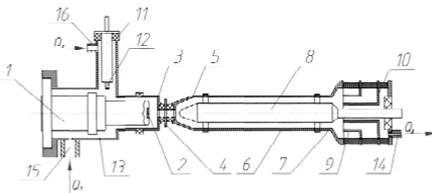
1. *Langlet M., Kim A., Audier M., Herrmann J. M.* Sol-gel preparation of photocatalytic TiO_2 films on polymer substrates // *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 25 (2002) 223.
2. *Аль-Хадрами И.С., Королев А.Н.* Технология получения тонких металл-полимерных пленок для химических сенсоров газов // *Химия твердого тела и современные микро и нанотехнологии. VI Международная конференция. Кисловодск – Ставрополь: СевКавГТУ, 2006. 510 с.*

ОБНАРУЖЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА, ФОСФОРА, МЫШЬЯКА И СЕРЫ МЕТОДАМИ ПОВЕРХНОСТНО-ИОНИЗАЦИОННОЙ ДРЕЙФ-СПЕКТРОМЕТРИИ

Капустин Д.В., Солнцева С.А., Нагорнов К.О., Капустин В.И.

*Московский государственный институт радиотехники,
электроники и автоматики (технический университет),
119454, Москва, пр. Вернадского, 78. E-mail: kapustin@mirea.ru*

Разработан новый метод селективного детектирования и многопараметрического определения органических соединений азота, фосфора, мышьяка и серы с использованием дрейф – спектрометрического анализатора. Схема анализатора и одного из разработанных приборов приведена на рисунке.



Пары органических соединений с планарного нагревателя или с платиновой спирали 12 попадают на поверхность активного элемента 2 термоэмиттера ионов 1, селективно ионизируются и анализируются в области первого коллектора 3 и второго коллектора 9 дрейф – камеры, образованной электродами 6 и 8. На рисунке: 4, 5, 7, 10 – вспомогательные электроды, 11 – изолятор, 13 – корпус, 14 – 16 – штуцера для прокачки воздуха.

Приборы позволяют определять величину теплоты сублимации при термической десорбции соединения $E_{дес.}$ с использованием соотношения:

$$\left(1 + \frac{E_{дес.}}{kT_{макс.}}\right) \exp\left(\frac{E_{дес.}}{kT_{макс.}}\right) = \frac{kT_{макс.} \cdot T_{макс.}}{h} \frac{dT}{dt}, \quad (1)$$

значения энергии активации селективной поверхностной ионизации $\epsilon_{ион.1}$ и $\epsilon_{ион.2}$ органических соединений на двух типах активных центров на поверхности термоэмиттера с использованием соотношения:

$$\frac{I_{TЭ}}{eS} = A_4 \frac{P_M P_{H_2O} \left(1 - \frac{C_V}{N_{кисл.}}\right)}{T^{7/2}} \left[\frac{1}{A_1} \exp\left(-\frac{\epsilon_{ион.1}^*}{kT}\right) + \frac{1}{A_2} \exp\left(-\frac{\epsilon_{ион.2}^*}{kT}\right) \right] \quad (2)$$

и значения линейной μ_0 и параметры нелинейной $\alpha_{дуп.}$, $\beta_{квадр.}$, $\gamma_{окт.}$ дрейфовой подвижности ионов органических соединений, входящих в соотношение для дрейфовой подвижности ионов органических соединений:

$$\mu = \mu_0 + \alpha_{дуп.} E^2 + \beta_{квадр.} E^4 + \gamma_{окт.} E^6. \quad (3)$$

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ МАТЕРИАЛОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА – СОВРЕМЕННАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Карпов Ю.А., Барановская В.Б.

*ОАО «Государственный научно- исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет»,
119017, г. Москва, Б.Толмачевский пер., 5, стр. 1,
karpov@giredmet.ru, bara@giredmet.ru*

Аналитический контроль является неотъемлемой составной частью всех видов металлургического производства: от минерального сырья до чистых и сверхчистых металлов и далее до функциональных материалов на их основе – полупроводников, сверхпроводников, магнитных материалов, оптических материалов, наноматериалов и многих других. С каждым годом ужесточаются требования к качеству металлургической продукции – это необходимость определять матричные компоненты с высокой точностью, не менее важно определение примесного состава – иногда более 50 элементов Периодической системы Д.И. Менделеева на уровне следовых содержаний, это требование высокой экспрессности – до нескольких минут. Решение таких задач с помощью ранее разработанных методов и приборов невозможно.

Поэтому на данном этапе развития науки и техники необходимо создавать компактные аналитические лаборатории, оснащенные взаимодополняющим комплектом современных приборов, сочетающих высокую точность, чувствительность, экспрессность и универсальность. Эти приборы должны сопровождаться специальным оборудованием для пробоподготовки, методическим, информационным и метрологическим обеспечением. Современное состояние аналитической химии позволяет решить эти задачи, хотя они требуют значительных средств и усилий ученых. Атомно – спектральные, рентгенофлуоресцентные, масс-спектральные, газоэкстракционные методы позволяют решить большинство задач аналитического контроля металлургической продукции при их совместном применении.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ – 4119.2010.3 и Минобрнауки РФ ГК 02.740.11.0401.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ БИОСЕНСОРЫ ДЛЯ КЛИНИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ И КОНТРОЛЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Карякин А.А.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, e-mail: aak@analyt.chem.msu.ru*

Большинство биосенсоров основаны на действии ферментов-оксидаз, окисляющих свой специфический субстрат кислородом (O_2). Электрохимическая детекция образующегося пероксида водорода (H_2O_2) была признана наиболее эффективной. Соответственно, два новых научных направления это: (а) высокоэффективный сенсор на пероксид водорода и (б) улучшенный протокол иммобилизации фермента.

В 1994 г. нами была предложена электрохимически синтезированная Берлинская лазурь как высокоэффективный электрокатализатор восстановления H_2O_2 , а также ее использование в биосенсорах [1]. Фундаментальные работы [2-6] позволили получить электрокатализатор, превосходящий даже платину: (а) на *три порядка величины* по **активности** в реакции восстановления H_2O_2 , и (б) на *три порядка величины* по **селективности** в присутствии O_2 [4]. Кроме того, необходимые для синтеза неорганические соли на *три порядка величины дешевле* как благородных металлов, так и ферментов. Путем наноструктурирования Берлинской лазури удалось создать сенсор с **рекордными** аналитическими характеристиками [5,6].

Улучшенный протокол иммобилизации ферментов, предложенный в 1995 г. [7], включает солюбилизацию ферментов в водно-органических смесях с высоким содержанием органического растворителя. Методология предполагает формирование полимерных мембран из их истинных растворов, в то время как ферменты способны не только сохранять, но и увеличивать свою активность после экспонирования в органические растворители. Соответственно, высокоэффективные глюкозный [8] и лактатный [9] биосенсоры были созданы. Последний в *100 раз* превосходил по чувствительности Biosen C_Line [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Karyakin A.A., Gitelmacher O.V., Karyakina E.E.. Analytical Chemistry 67 (1995) 2419
2. Karyakin A.A., Karyakina E.E., Gorton L.. Electrochem. Communications 1 (1999) 78.
3. Karyakin A.A., Karyakina E.E., Gorton L.. Analytical Chemistry 72 (2000) 1720.
4. Karyakin A.A.. Electroanalysis 13 (2001) 813.
5. Karyakin A.A., Puganova E.A., et al. Analytical Chemistry 76 (2004) 474.
6. Karyakin A.A., Puganova E.A., et al. Angewandte Chemie – Int. Ed. 46 (2007) 7678.
7. Karyakin A.A., Karyakina E.E., Gorton L. et al. Analytical Chemistry 68 (1996) 4335.
8. Karyakin A.A., Kotelnikova E.A., et al. Analytical Chemistry 74 (2002) 1597.
9. Yashina E.I., Borisova A.V., E.E. Karyakina, et al. Analytical Chemistry 82. (2010) 1601.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ БЕЗ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Кудряшова О.С.,^а Денисова С.А.,^а Леснов А.Е.^б

^а *Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614990, Пермь, ул. Букирева, 15, e-mail: oskudr@psu.ru*

^б *Институт технической химии Уральского отделения
Российской Академии Наук, 614013, Пермь, ул. Академика Королева, 3*

К настоящему времени сформировалась большая группа экстракционных систем, отличительной чертой которых является отсутствие органического растворителя. Расслаивание системы на две жидкие фазы может быть обеспечено за счет образования мицелл, высаливания или химического взаимодействия между компонентами водного раствора, которое приводит к образованию нового соединения и расслоению гомогенной системы на две жидкие фазы.

Целью наших исследований является изучение систем с высаливанием, в которых в качестве реагентов используются промышленно выпускаемые ПАВ. Установлено, что в присутствии неорганических солей и кислот водные растворы некоторых ПАВ расслаиваются на две жидкие фазы. Широкий ассортимент ПАВ, их относительно низкая токсичность и стоимость позволяют считать перспективным изучение фазовых и экстракционных равновесий в системах подобного типа. В работе использованы ПАВ: неионогенные (синтанолы АЛМ-10 и ДС-10, синтамид-5, неонол), анионогенные (оксифос Б, алкилсульфаты, алкилсульфонаты) и катионогенные (катамин АБ).

Оптимизация концентрационных параметров процесса экстракции проведена на основании диаграмм растворимости трехкомпонентных систем вода – ПАВ – неорганический высаливатель. Фактически эти системы являются условно трехкомпонентными, поскольку используемые промышленные ПАВ представляют собой смесь гомологов и имеют в составе технологические примеси. Обнаружены области двухфазного жидкого равновесия и определены концентрационные границы их существования. Исследовано влияние рН на процессы расслаивания.

С целью установления эффективности новых экстракционных систем изучены закономерности распределения макро- и микроколичеств ионов металлов, межфазное распределение и возможность применения водорастворимых красителей различного типа для экстракционно-фотометрического определения некоторых ионов металлов.

Выполненные исследования позволяют разработать теоретические основы новых экстракционных процессов и обосновать их применение в практике химического анализа и в промышленности.

МНОГОКАНАЛЬНЫЕ АНАЛИЗАТОРЫ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ МАЭС. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ

**Лабусов В.А.,^{а,б} Гаранин В.Г.,^б Селюнин Д.О.,^{а,б}
Неклюдов О.А.,^б Пак А.С.,^{а,б} Бабин С.А.,^{а,б} Семёнов З.В.^{а,б}**

*^аИнститут автоматики и электрометрии СО РАН,
630090, г. Новосибирск, проспект академика Колтуяга, 1,
e-mail: labusov@ymk.ru*

*^бООО «ВМК-Оптэлектроника»,
630090, г. Новосибирск, проспект академика Колтуяга, 1*

В современных зарубежных и отечественных атомно-эмиссионных спектрометрах применяются охлаждаемые матричные и линейные полупроводниковые детекторы. Матричные детекторы используются в приборах со скрещенной дисперсией – эшелле-спектрометрах, а линейные – с одномерной дисперсией. Преимущество эшелле-спектрометров состоит в их малогабаритности и простоте системы регистрации (один или два матричных детектора). Длина регистрируемого спектра в спектрометрах с одномерной дисперсией требует применения сборки линейных детекторов (до нескольких десятков). Однако, возможность использования второй координаты (высоты входной щели) для увеличения количества регистрируемых фотонов в каждой спектральной линии оправдывает технологические сложности изготовления таких сборок.

Разработаны многокристальные сборки линеек фотодиодов (плоские, многострочные, по кругу Роуланда), в том числе сборки без «мертвых» зон, позволившие создать ряд линейных детекторов оптического излучения (спектральный диапазон 160–1100 нм, шаг размещения фотодиодов – 12,5 мкм, высота фотодиодов – 1 мм, динамический диапазон – 10^4 , количество фотодиодов до 72000, длина фоточувствительной области 46 см) для спектральных приборов, применяемых в атомно-эмиссионном анализе. В отличие от известных решений бескорпусные кристаллы линеек с односторонними полиамидными шлейфами размещены на едином термостабилизированном основании. Корпус сборки наполнен азотом с избыточным давлением.

Многоканальные анализаторы эмиссионных спектров МАЭС созданы на основе многокристальныхборок линеек фотодиодов. Они являются средством измерения интенсивностей спектральных линий и химического состава материалов. Разработан вариант анализатора МАЭС для проведения сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа, позволяющий регистрировать до 1000 спектров/с и существенно снизить пределы обнаружения ряда элементов при анализе порошков.

ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ ДИАСОРБ-100-ТА

**Маслакова Т.И.,^а Первова И.Г.,^а Скорых Т.В.,^а
Липунов И.Н.,^а Сигейкин Г.И.^б**

*^аУральский государственный лесотехнический университет
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, e-mail: biospera@usfeu.ru*

*^бМежведомственный центр аналитических исследований в области
физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук
119333, Москва, ул. Вавилова, 44, корп. 2*

Практическое применение модифицированных материалов с заданными свойствами обуславливается особенностями конфигурации иммобилизованных на них функциональных групп.

В докладе систематизированы данные по изучению строения и сорбционных свойств твердофазных реагентов на основе предварительно модифицированного силикагеля ДИАСОРБ-100-ТА 1-(4-сульфофенил)- и 1-(2-гидрокси-4(5)-сульфофенил)содержащими гетарилформазанами. Показано, что модификация силикагеля формазановыми группировками приводит как к изменению состава и строения твердофазного носителя, так и в силу действия различных конкурирующих факторов (стерических требований заместителей в формазановой молекуле, химических взаимодействий иммобилизованных группировок с функциональными группами силикагеля) способствует реализации определенной формы иммобилизованного реагента, отвечающей принципу минимального удовлетворения координационных требований иона металла.

Изучена возможность использования новых твердофазных систем для сорбционно-аналитического определения ионов Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II) и Pb(II). При сорбции ионов металлов модифицированным формазаном силикагелем отмечено, что увеличение денатности за счет введения дополнительной гидроксигруппы в фенильный фрагмент формазановой цепи расширяет круг сорбируемых металлов, снижая при этом селективность и сорбционную емкость модифицированных *o*-гидроксизамещенных сорбентов почти в два раза по сравнению с фенилпроизводными. Установлено, что сорбционная способность и максимальная степень извлечения металлов в виде предварительно сформированных формазанатов (74–95%) превышает в два раза данный показатель по сравнению с сорбцией ионов металлов на предварительно модифицированный формазаном силикагель (33–47 %).

Оценено сродство ионов токсичных металлов к поверхности модифицированного сорбента, сформированы ряды селективности.

ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА НЕФТИ И ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Марютина Т.А.,^{а,б} Мусина Н.С.,^{а,б} Соин А.В.^б

^а *Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского Российской Академии Наук,
119991, Москва, ул. Косыгина, 19, e-mail: ccc@geokhi.ru*

^б *ООО «Объединенный центр исследований и разработок»,
119333, Москва, Ленинский проспект, 55/1, стр. 2,
e-mail: maryutinata@yrd.ru*

Определение микроэлементного состава нефти и тяжелых нефтяных остатков (ТНО) важная и сложная аналитическая задача. Информацию о содержаниях микроэлементов в нефти можно использовать для идентификации нефтяных пластов и рекомендаций по использованию скважин. Нефть, а особенно ТНО могут использоваться в качестве сырья для получения V, Ni, Cu, благородных металлов. Также микроэлементы, содержащиеся в нефти, могут вызывать отравление катализаторов и коррозию оборудования, попадая в значительных количествах в получаемые нефтепродукты.

Двумя основными проблемами получения воспроизводимых и точных результатов микроэлементного анализа являются:

- достаточно сложная пробоподготовка, зачастую приводящая к потерям определяемых элементов;
- отсутствие многоэлементных стандартных образцов и образцов сравнения.

В работе проведена сравнительная оценка данных микроэлементного анализа ряда нефтей, нефтепродуктов и ТНО с использованием различных методов пробоподготовки (с использованием жидкость-жидкостной экстракции во вращающихся спиральных колонках, автоклавного и микроволнового разложения, разбавления органическими растворителями и озоления) и различных методов детектирования (ИСП-МС, ИСП-АЭС, ААС).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 09-03-00757.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И ХЕМОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Монахова Ю.Б., Рубцова Е.М., Варламова Т.М., Муштакова С.П.

*Институт химии, Саратовский государственный университет,
410026, Саратов, ул. Астраханская, 83, e-mail: yul-monakhova@mail.ru*

Мощным инструментальным методом исследования структуры растворителей служит спектроскопия, однако, главным затруднением при этом является интерпретация спектров сложных систем. Выходом из сложившейся ситуации могут стать современные хемометрические подходы (например, метод независимых компонент) и квантово-химические расчеты. Для декомпозиции спектров поглощения использованы метод независимых компонент (алгоритм MILCA) и традиционный метод декомпозиции спектральных сигналов смесей MCR-ALS. Регистрацию спектров производили в интервале 800–1100 нм.

Проведено исследование ассоциации в растворах ацетонитрила, одноатомных спиртов (этиловый, пропиловый, изопропиловый и третичный бутиловый), диметилсульфоксида и диметилформамида, а также в их смесях с водой. Найдены количество, состав образующихся ассоциатов, рассчитаны константы устойчивости.

Установлено, что органические молекулы в растворах образуют ассоциаты циклической или линейной структуры. В системах вода-органический растворитель существует 3–5 независимых компонентов, два из которых отвечают тетраэдрической структуре воды и ассоциированным молекулам органического растворителя; остальные соединения, идентифицированы как водно-спиртовые ассоциаты различного состава.

С целью описания структуры и энергетических характеристик выделенных ассоциатов, проведена серия квантово-химических расчетов (полуэмпирические, *ab initio*, DFT методы). Комплексообразование в системах вода-органический растворитель не сопровождается значительным изменением геометрического и электронного строения молекул алифатических спиртов, однако, характеризуется значительным выигрышем в энергии.

Проведенное исследование позволило объяснить ряд полученных ранее экспериментальных данных, а именно, изменение хроматографического удерживания некоторых веществ и растворимости иода при различном составе водно-органических смесей. Результаты исследования могут быть использованы для оптимизации экстракционных и хроматографических методов.

ЦИКЛИЧЕСКИЙ ИНЖЕКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ – НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ АВТОМАТИЗАЦИИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Москвин А.Л., Булатов А.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет.
198504, Санкт-Петербург, Университетский пр. 26,
e-mail: moskvin-al@rosanalyt.ru*

Проточно-инжекционный, последовательный инжекционный анализ и другие проточные методы анализа, объединённые общей идеей «контролируемой дисперсии» зоны аналита в потоке растворителя, в течение многих лет воспринимались как наиболее удачная альтернатива робототехническому принципу автоматизации химического анализа. Неравновесные условия образования аналитических форм определяемых веществ, реализуемые в этих методах, преимущественно рассматривались как их достоинство, обеспечивающее возможность минимизации времени выполнения анализов и, соответственно, высокую производительность труда химиков-аналитиков.

В начале 21-го века практически одновременно тремя группами учёных были предложены новые варианты проточных методов, при создании которых авторы преследовали своей целью решить проблему автоматизации методик химического анализа, с одной стороны, без потери чувствительности автоматизируемых рутинных аналогов этих методик, а с другой – обеспечив унификацию гидравлических схем анализаторов. Проблема повышения чувствительности при этом во всех новых вариантах предложенных проточных методов решается за счёт создания равновесных условий образования аналитических форм аналитов. В сложившейся ситуации можно говорить о параллельном формировании двух групп проточных методов: неравновесных и равновесных, имеющих свои достоинства и недостатки при решении проблем автоматизации химического анализа. С точки зрения унификации гидравлических схем наибольшие возможности открывает отечественный вариант равновесных проточных методов: циклический инжекционный анализ (ЦИА)¹. На его принципах разработаны однотипные по гидравлическим схемам автоматизированные методики анализа жидких, газообразных и легкорастворимых твёрдофазных сред. При этом для автоматизации всего многообразия методик фото-, флюори- и потенциометрического анализа достаточно всего двух унифицированных гидравлических схем, что подтверждается многочисленными примерами анализа конкретных объектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мозжухин А.В., Москвин А.Л., Москвин Л.Н. Журнал аналитической химии. 2007, 62, № 5, 473.

ХРОМАТОМЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Москвин Л.Н., Родинков О.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет,
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26
E-mail: rodinkov@rambler.ru*

Одной из актуальных проблем современной аналитической химии является создание непрерывных легко автоматизируемых методов выделения и концентрирования веществ. Возможности экстракционных и сорбционных методов, построенных на традиционных способах осуществления межфазного распределения, для решения этой проблемы к настоящему времени практически исчерпаны. В максимальной степени предъявляемым требованиям отвечают предложенные в начале 90-х годах прошлого века хроматомембранные методы разделения веществ¹.

Хроматомембранный массообменный процесс (ХММП) основан на проявлении капиллярных эффектов в пористых телах. Для его осуществления необходимы гидрофобные бипористые матрицы. В этих матрицах полярная жидкая фаза перемещается по макропорам, а обменивающаяся с ней неполярная жидкая или газовая фаза – по микропорам. С целью создания независимых по направлению и регулируемых по скорости потоков обменивающихся фаз полярная фаза подается непосредственно в матрицу, а неполярная или газовая фаза подается матрицу и выводится из нее через микропористые непроницаемые для полярной фазы мембраны.

В химическом анализе ХММП является, с одной стороны, более эффективной альтернативой традиционным методам экстракционного и абсорбционного выделения аналитов при лабораторном анализе отобранных проб, а, с другой стороны, применяется для непрерывного выделения аналитов из потока анализируемой водной или воздушной среды в случае анализа *on line*. В обоих случаях ХММП легко сочетается с инструментальными методами анализа. Аналитические возможности ХММП наиболее ярко проявляются при контроле органических и неорганических веществ в воздушных и водных средах на уровне предельно допустимых и фоновых концентраций, и состоят в простоте автоматизации и многократном сокращении продолжительности стадии концентрирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Москвин Л.Н. // Российский химический журнал. 1996, № 1. С.67–76.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00011а).

**КОЛОНОЧНАЯ ЖИДКОСТНО-АДСОРБЦИОННАЯ
ХРОМАТОГРАФИЯ С ДВИЖЕНИЕМ ЭЛЮЭНТА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАПИЛЛЯРНЫХ СИЛ
И ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ ЗОН АНАЛИТОВ
В СЛОЕ СОРБЕНТА**

Онучак Л.А., Березкин В.Г., Евтюгина Е.Н.

*Самарский государственный университет,
443011, Самара, ул. Ак. Павлова 1, e-mail: onuchak@ssu.samara.ru*

Миниатюризация аналитических систем и создание тест-методов особенно актуальны для медицины и фармации. Снижение расхода реагентов, экспрессность, возможность автоматической обработки результатов и низкая стоимость анализа способствуют внедрению таких аналитических систем в лабораторную диагностику заболеваний, контроль качества фармацевтической продукции, биотехнологию. В настоящее время отечественные и зарубежные фирмы-производители предлагают различные тест-системы для обнаружения и определения органических соединений. Принцип действия этих тест-методов основан на специфических химических или иммуноферментных реакциях с определяемыми веществами с последующей индикацией аналитического сигнала. Очевидно, что создание хроматографических тест-методов позволит решать задачи, связанные с обнаружением и идентификацией органических соединений в пробах сложного состава.

Нами разработан способ осуществления хроматографического процесса в наполненной сорбентом колонке малой длины и малого диаметра в потоке жидкой фазы, движущемся под действием капиллярных сил, с денситометрическим детектированием зон сорбатов в слое сорбента. Теоретически и экспериментально обоснованы преимущества предлагаемого способа по сравнению с традиционной ТСХ (меньшее время анализа, лучшая воспроизводимость характеристик удерживания, высокая эффективность, лучшее разрешение пиков, малый расход элюента и адсорбента, отсутствие необходимости применения камер). Предлагаемый способ хроматографического процесса реализован на примере определения антибактериальных производных нитрофурана, антибиотиков групп тетрациклина и цефалоспорина, водорастворимых витаминов в готовых лекарственных формах в его сочетании с денситометрическим детектированием зон аналитов в слое сорбента в видимом и УФ диапазонах спектра.

Разработанный способ может быть рекомендован исследователям, контролирующим организациям и производителям с целью создания высокоэффективных хроматографических тест-методов.

Работа выполнена при поддержке проекта 02.740.11.0650 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ И РЕАЛИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ИДЕЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ ШКОЛЫ В.Л. ТАЛЬРОЗЕ

**Разников В.В.,^а Зеленов В.В.,^а Апарина Е.В.,^а
Пихтелев А.Р.,^а Разникова М.О.,^б Сулименков И.В.,^а
Чудинов А.В.,^а Мартынович Ю.Г.,^а Козловский В.И.^а**

^а*Филиал Учреждения Российской академии наук Института энергетических проблем химической физики*

142432 г. Черноголовка Московской области, Россия, raznikov@biner.ac.ru

^б*Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики
142432 г. Черноголовка Московской области, Россия*

В настоящее время становится всё более очевидным, что масс-спектрометрия приближается, если уже не достигла, к практически предельным возможностям в основном направлении своего развития – разделении ионов по отношениям массы к заряду (m/z). Однако, любое практически реализуемое отделение ионов по m/z не в состоянии различить структурные изомеры или пространственные формы одного и того же иона. Поэтому, важное значение имеют методы дополнительного (к m/z) разделения ионов.

Использование нетрадиционных способов различения соединений и ионов было характерно для работ, проводимых под руководством В.Л.Тальрозе (первого директора ИНЭПХФ). Не все из этих подходов были успешными, однако ряд разработок и те идеи, которые появились в ходе этих работ, могут быть использованы в развитии новых перспективных аналитических методов.

Среди таких разработок – высокоэффективный ионный источник электронной ионизации¹, который используется нами в действующих системах. Такой источник вместе с соответствующими подходами к анализу данных открывает новые возможности разделения исследуемых соединений и повышения чувствительности анализа. Различия в сечениях процессов, связанных с захватом медленных электронов многозарядными ионами биомолекул и метастабильно-возбуждённых частиц ионами разной природы, а также отличия в подвижности и устойчивости ионов к столкновительно-индуцированной диссоциации являются основой такого разделения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудров Б.В., Додонов А.Ф., Тальрозе В.Л. Авторское свидетельство СССР №433919, 30.06.74 г. с приоритетом от 23.05.72 г. Источник ионов масс-спектрометра.

Работа выполняется в рамках Программы 8 Фундаментальных исследований Президиума РАН.

АППАРАТУРНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ПРОМЫШЛЕННО-УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

Разяпов А.З.,^а Морозов А.Б.,^б Соколова Т.А.,^б Воронич С.С.^б

^а*Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС» 119049, Москва, Ленинский проспект 4, anvarazyapov@yandex.ru*

^б*Государственный университет по землеустройству,
105064, Москва, ул. Казакова 15*

^б*ГУП «Государственный природоохранный центр»,
115469, Москва, Дальний переулок 2*

Природный комплекс большинства крупных городов и промышленных центров России постепенно деградирует и утрачивает свои естественные функции. Почти повсеместно отмечается высокий уровень загрязнения воздушной среды, открытых водоемов, почв. Экологическая ситуация осложняется еще и тем, что эти территории находятся под воздействием радиационных, акустических и электромагнитных полей различной мощности и интенсивности.

Для оперативного контроля загрязнений объектов природной среды в последнее время все шире стали использоваться инструментальные методы внелабораторного химического анализа [1]. В этом направлении успешно развиваются также методы дистанционного зондирования, а мощный арсенал современных компьютерных технологий способен обеспечить оперативную обработку многомерной информации о состоянии и динамике процессов изучаемого объекта в режиме реального времени [2].

На примере Московского региона продемонстрированы возможности комплекса методов и мобильных средств оперативного контроля загрязнений промышленно-урбанизированных территорий. Подчеркнуто, что для контроля компонентов городской среды незаменимыми пока остаются как лабораторные методы анализа с отбором проб загрязнений, так и внелабораторные методы с использованием переносных приборов и передвижных экологических лабораторий [3]. Преимущества же систем дистанционного зондирования связаны в основном с возможностью обнаружения локальных источников выбросов (сбросов) загрязнений и оценкой их переноса и пространственно-временного распределения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Проблемы аналитической химии. т.13. Внелабораторный химический анализ под ред. академика Ю.А. Золотова. – М.: Наука, 2010. – 564с.
2. *Крапивин В.Ф., Потанов И.И.* Методы экоиформатики под ред. академика Ю.М. Арского. – М.: ВИНТИ РАН, 2002. – 500с.
3. *Воронич С.С., Разяпов А.З.* Экология и промышленность России, 2009, 6, 14.

СТЕКЛЯННЫЕ ЧИПЫ ДЛЯ ПЦР В ГЕЛЕ

**Тупик А.Н.,^а Курочкин В.Е.,^а Евстапов А.А.,^а Рудницкая Г.Е.,^а
Буляница А.Л.,^а Лукашенко Т.А.,^а Алексеев Я.И.^б**

^а Учреждение Российской академии наук
Институт аналитического приборостроения РАН,
190103, Санкт-Петербург, Рижский проспект 26,
e-mail: tunix@yandex.ru

^б ЗАО «СИНТОЛ», 127550, Москва, Тимирязевская улица 42

В настоящее время наиболее распространенным методом молекулярной диагностики является полимеразная цепная реакция (ПЦР). Этот метод непрерывно совершенствуется. Одним из направлений развития является метод ПЦР в тонком слое геля, обладающий рядом преимуществ над жидкостным вариантом.¹⁻² Гель затрудняет диффузию молекул ДНК, что приводит к концентрированию продуктов амплификации вокруг исходной молекулы-мишени и формированию молекулярной колонии. Это позволяет напрямую детектировать результаты ПЦР. Однако в настоящее время в полной мере возможности ПЦР в геле не реализованы из-за отсутствия доступных коммерческих приборов и устройств.

В докладе приводятся результаты работ по созданию конструкции стеклянного чипа для ПЦР в геле.³ В чипе расположены три реакционные камеры, каждая объемом около 20 мкл. Реакционные камеры получены методом фотолитографии и кислотного травления. При герметизации стеклянных пластин чипа были использованы полимерные композиции. Продемонстрирована пригодность стеклянных чипов при обнаружении *Mycobacterium tuberculosis* методом ПЦР в полиакриламидном геле. Для ПЦР применяли наборы реактивов с FRET-зондами (ЗАО «СИНТОЛ»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Четверин А.Б., Четверина Е.В. Молекулярная биология, 2002, **36**, 320–327.
2. Mitra R.D., Church G.M. Nucleic Acids Res, 1999, **27**, 1–6.
3. Курочкин В.Е., Евстапов А.А., Буляница А.Л., Рудницкая Г.Е., Лукашенко Т.А., Тупик А.Н., Цымбалов А.И. Научное приборостроение, 2010, **20**, 127–131.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине», проект «Картриджи-микрочипы для метода молекулярных колоний»

РАЗРАБОТКА МИНИАТЮРНЫХ ПРИБОРОВ НА НАНОМАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ ВОЗДУХА

Умарханов Р.У., Кучменко Т.А., Силина Ю.Е.

*Воронежская государственная технологическая академия,
394000 Воронеж, проспект Революции 19, E-mail: rus_270487@mail.ru*

Наиболее сложной процедурой аналитической химии является анализ воздуха. Для экспресс-оценки газовых сред используются сенсоры, датчики, газоанализаторы, работающие на различных принципах действия (электрохимический, оптический, полупроводниковый), которые имеют ряд недостатков: неконтролируемый дрейф базовой линии, часто низкая чувствительность и селективность детектирования. Многие недостатки решают датчики, работающие по принципу пьезокварцевого микровзвешивания, особенно с покрытиями из наноматериалов.

Цель исследования: разработка миниатюрных приборов и устройств на основе пьезоэлементов, модифицированных наноматериалами (углеродные нанотрубки (УНТ), цирконий (Zr), ультрадисперсные гальванические покрытия Ag и Pd, для определения легколетучих органических веществ в воздухе.

Предложены два приборных исполнения, различающихся как по конструкторскому решению, так и условиям эксплуатации, областью применения, рабочими характеристиками. Статический анализатор газов одноканальный (САГО), с одним измерительным элементом функционирует в двух режимах: статическом с инжекторным вводом пробы и динамическом. Миниатюрный флеш-детектор (FD), детектирующий газы в режиме самопроизвольной диффузии к поверхности сенсора. В качестве покрытия чувствительного элемента САГО применяли УНТ, которые по сравнению со стандартными хроматографическими фазами проявляют устойчивость в широком диапазоне расхода газа-носителя (до 2000 см³/мин) и универсальность детектирования. Для селективного определения газов, без стадии пробоподготовки, предназначен FD, на пьезосенсор которого нанесено селективное и высокочувствительное покрытие из УНТ с Zr⁴⁺ для повышения чувствительности детектирования. Изучены и оценены эксплуатационные характеристики обоих устройств (дрейф базовой линии, чувствительность, селективность, срок эксплуатации без замены, влияние влажности) на примере детектирования смесей паров легколетучих соединений.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» 2009-2011, г/к № П2264 от 13.11.2009 и в рамках гранта ФЦП «Иновация России», подпрограмма «У.М.Н.И.К» по теме «Газовый флеш-детектор на наноматериалах» ГК № 7472 п /10212 от 29.01.2010 г.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ФОРМ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ, ИЛАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Федотов П.С.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского Российской академии наук,
119991 Москва, ул. Косыгина, 19; эл. почта: fedotov_ps@mail.ru

Для выделения различных по физико-химической подвижности и потенциальной биологической доступности форм элементов из почв, илов и донных отложений используют последовательное экстрагирование (фракционирование).¹ Предложены многостадийные схемы, обеспечивающие более или менее селективное растворение компонентов образца (карбонатов, органического вещества, оксидов марганца и железа и т.д.) и выщелачивание связанных с ними элементов (в том числе тяжелых металлов и мышьяка). Разработаны также упрощенные схемы, которые применяют при аттестации стандартных образцов и сравнении результатов, полученных в разных лабораториях. Все методики, как правило, требуют нескольких дней работы, что обусловлено медленным процессом извлечения форм элементов из твердых образцов в статических условиях (без обновления растворов реагентов). Помимо этого, оценка подвижности форм элементов может быть некорректной, поскольку выщелачивание в природных условиях всегда протекает в динамическом режиме.

Альтернативная методология, развивающаяся в последние годы, основана на проточном (динамическом) фракционировании форм элементов в так называемых «больших» колонках, экстракционных ячейках с перемешиванием, микроколонках, а также во вращающихся спиральных колонках (ВСК).¹ Микроколонки и ВСК дают возможность проводить определение элементов в элюате в режиме *on-line*.

При рутинном анализе последовательное экстрагирование в статическом режиме пока остается предпочтительным. Динамическое фракционирование весьма перспективно для решения ряда фундаментальных и практических задач аналитической химии и почвоведения; оно незаменимо при анализе сильнозагрязненных образцов, оценке эффективности и селективности реагентов, изучении кинетики выщелачивания элементов. Весьма актуальными являются сравнительное изучение и гармонизация различных методов динамического фракционирования форм элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федотов П.С., Спиваков Б.Я. Успехи химии, 2008, 77, 690.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ.

НОВЫЕ МЕТОДЫ КИНЕТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ

Хейдоров В.П.,^а Ершов Ю.А.^б

^а*Витебский государственный медицинский университет,
Витебск, Беларусь, 210602, Фрунзе, 27, e-mail: heidorov@gmail.com*

^б*Московский государственный технический университет
им. Н.Э.Баумана, Москва, Россия*

Экспериментальное изучение кинетических закономерностей окислительного превращения различных органических азотсодержащих веществ привело к созданию системы, которая позволяет разрабатывать новые методики анализа таких веществ.¹⁻³

Были исследованы амины (первичные, вторичные, третичные), аминокислоты, амиды кислот, сульфамиды, цианаты и изоцианаты, гетероциклические соединения с атомами азота (пиримидины, пурины и их производные, пиазолонны).

Скорости окисления анализируемых азотсодержащих веществ и образования продуктов их окисления зависят от природы, состава и структурных особенностей анализируемых веществ, а также состояния реакционного азотсодержащего центра.

На основе различия скоростей окисления исследуемых азотсодержащих веществ можно идентифицировать и количественно определять родственные и близкие по химической структуре азотсодержащие соединения, как в субстанциях, так и в смесях в присутствии сопутствующих компонентов.⁴⁻⁷

Типичным примером могут служить 1,3-диметилксантин (I) и 1,3,7-триметилксантин (II) в идентичных реакционных средах. Эти вещества являются очень близкими структурными аналогами. Они различаются только метильным радикалом при атоме азота в имидазольном кольце. Скорость окисления 1,3-диметилксантина и образование его продукта реакции на два порядка выше, чем скорость окисления 1,3,7-триметилксантина. Константы скорости соответственно равны: $k(I) = 2,65$, $k(II) = 0,023$ л/(моль·с). Такое различие позволяет количественно определять данные вещества в разных смесях без предварительного разделения, что особенно важно в экспресс-методиках автоматизированных фармацевтических анализов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ершов Ю.А., Хейдоров В.П. Кинетика и катализ, 1989, I, 38.
2. Хейдоров В.П., Ершов Ю.А. Кинетика и катализ, 1991, 5, 1067.
3. Хейдоров В.П., Ершов Ю.А. Ж. физ. химии, 2006, 3, 432.
4. Хейдоров В.П., Ершов Ю.А. А.с. 1455864 СССР, 1988.
5. Хейдоров В.П., Морозова Э.Я. А.с. 1601578 СССР, 1990.
6. Хейдоров В.П., Ершов Ю.А. А.с. 1744603 СССР, 1992.
7. Хейдоров В.П., Зябкина О.А. Патент 7149 РБ, 2005.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В СЛОЖНЫХ ОБЪЕКТАХ

Чмиленко Т.С.

*Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара,
49010, г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 72, analyticdnu@mail.ru*

Применение катионных полиэлектролитов (кПЭ) в технологии доочистки сточных вод, изготовлении бумаги, в качестве синтетических бактерицидных средств (полигексаметиленгуанидиний – ПГМГ, полидиаллилдиметиламмоний – ПДАДМАХ), блескообразующей добавки в электролиты цинкования (полисульфонилдиметилметиленипиперидиний – ПДАДМАХ-SO₂), как монодиспергаторов в лекарственных препаратах, загустителей и стабилизаторов в пищевой промышленности (поливинилпирролидон – ПВПД) и др. требует разработки простых, дешевых и экспрессных способов их определения. Кроме хроматографических и электрохимических методов, экономически обоснованным является спектрофотометрическое их определение в водных растворах в виде аналитической формы с органическими реагентами (ОР).

В водных растворах кПЭ образуют единую систему водородных связей с различной лабильностью («мерцанием») отдельных фрагментов, влияющих на состояние ОР. В растворе образуются ионные ассоциаты (кПЭ-ОР) и агрегаты, причем формирование последних происходит на полиэлектролитной матрице. При образовании агрегатов ОР происходит перераспределение спектрофотометрических, турбидиметрических, рефрактометрических и кондуктометрических характеристик системы в зависимости от С(кПЭ). Зависимости имеют вид осциллографических кривых, минимальные экстремальные точки которых соответствуют областям максимального накопления агрегатов.

В работе рассмотрена методология анализа некоторых кПЭ в процессе синтеза из мономеров и как добавки (примеси) в технологических растворах и объектах окружающей среды. Аналитическая форма ассоциат ОР-кПЭ позволяет определять кПЭ: поли-SO₂-ДАДМАХ и ВПК-402 (0,001-4,500 мг/л, S_r ≤ 0,10), ПВПД (M_r от 8,0·10³ до 3,6·10⁵, 0,01-1 мг/л, S_r ≤ 0,06).

Предложен новый подход к спектрофотометрическому определению кПЭ в окрашенных растворах. В качестве аналитической формы использованы агрегаты ОР, в основу количественного определения положены межэкстремальные области, отвечающие образованию агрегатов. Методика апробирована для определения ПГМГ (0,01-10,0 мг/л, S_r ≤ 0,05, питьевая вода) и пищевой добавки Е-1201 (0,5-1,5 г/л, S_r ≤ 0,01, яблочный сок, пиво, коньяки).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИОКСИНОВ И ДИОКСИНОПОДОБНЫХ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ В СООТВЕТСТВИИ С НОРМАТИВАМИ ЕВРОПЕЙСКОГО СООБЩЕСТВА

Чмиль В.Д., Выдрин Д.Ю., Швец М.В., Крук В.И.

*ГП «Институт экогигиены и токсикологии им.Л.И.Медведя»
Министерства Здравоохранения Украины,
03680, Киев, Героев Обороны 6, cvd@medved.kiev.ua*

Одним из основных направлений Международной программы по химической безопасности, которая является совместным предприятием Программы ООН по окружающей среде (ЮНЕП), Международной организации труда (МОТ) и Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), является обеспечение химической безопасности продовольствия в связи с тем, что с пищей в организм человека могут поступать и поступают опасные чужеродные химические вещества – ксенобиотики.¹

Наибольшую опасность для человека и окружающей среды среди ксенобиотиков представляют персистентные хлорорганические соединения, которые объединены общим термином диоксины. К диоксинам примыкает группа полихлорированных бифенилов (ПХБ), которые проявляют токсикологические свойства подобные диоксинам и которые поэтому часто называются диоксинподобными ПХБ.²

Научный Комитет по Питанию Европейского Сообщества (ЕС) установил для человека допустимое недельное потребление диоксинов и диоксинподобных ПХБ с пищевыми продуктами на уровне 14 пикограмм на кг веса тела (в токсических эквивалентах (ТЭ) ВОЗ) и новые максимально допустимые уровни (МДУ) для диоксинов и диоксиноподобных ПХБ в пищевых продуктах и кормах.³

Институт экогигиены и токсикологии им. Л.И. Медведя (ЭКОГИНТОКС) имеет более, чем 25-летний опыт работы в области анализа диоксинов в пищевых продуктах. В докладе рассматривается определение диоксинов и диоксинподобных ПХБ в пищевых продуктах и кормах (мясо, рыба, растительные масла, кукуруза, шрот подсолнечника и др.) с использованием оборудования для автоматической экстракции и очистки анализируемых проб.

ЛИТЕРАТУРА

1. International Programme on Chemical Safety. World Health Organization, 2006.
2. Проданчук Н.Г., Чмиль В.Д. Современные проблемы токсикологии, 2006, № 4,4.
3. Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006, Official Journal of the European Union, 2006, L 364/5.

НОВЫЕ КОНЦЕНТРИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФЕНОЛОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

**Чурилина Е.В.,^а Суханов П.Т.,^а Прокопенко Д.В.,^а
Челноков Д.А.,^а Шаталов Г.В.^б**

^а*Воронежская государственная технологическая академия,
394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19,
e-mail: cdv2311@yandex.ru*

^б*Воронежский государственный университет,
394693, г. Воронеж, Университетская пл., 1*

Контроль содержания токсичных фенолов в объектах окружающей среды на уровне их предельно допустимых концентраций является важной экоаналитической задачей. Одним из перспективных методов выделения и концентрирования при определении микроколичеств элементов является их сорбционное извлечение из растворов полимерными комплексо-образующими сорбентами. Гомо- и сополимеры на основе N-винилкапролактама (ВК) и N-винилпирролидона (ВП) характеризуются высокой комплексообразующей способностью по отношению к фенольным соединениям. Получение новых сорбентов на основе ВК и ВП, изучение их химико-аналитических свойств и разработка на их основе методов концентрирования и выделения микроколичеств фенолов остается актуальным.

Методом радикальной сополимеризации ВК (ВП) и сшивающего агента (этиленгликольдиметакрилата) синтезированы полимерные сорбенты для твердофазной экстракции фенолов. Установлены коэффициенты распределения 10 синтетических фенолов и оптимизированы условия сорбции в статическом режиме. Сорбционные характеристики фенольных соединений зависят от природы функционального мономера, условий синтеза полимеров, pH среды, температуры, а также строения извлекаемого вещества. Максимальные характеристики получены для 4-нитрофенола в системах на основе ВП (время контакта фаз 60 мин, $\text{pH} \approx 3$, соотношение функциональный мономер : сшивающий агент 1 : 30, сополимеризация в хлороформе). С повышением температуры степень извлечения фенолов уменьшается. Изучено влияния неорганической соли на степень извлечения 4-нитрофенола. В присутствии NaCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ эффективность сорбции возрастает, что подтверждает экстракционный механизм сорбции.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

О КОНЦЕПЦИИ НАНОАНАЛИТИКИ

Штыков С.Н.

*Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского,
410012, Саратов, Астраханская 83, e-mail: shtykovsn@mail.ru*

В соответствии с эрой нанотехнологий, охватившей весь мир, среди химиков и физиков, работающих в области аналитической химии, появился и стал популярным термин *наноаналитика*. Поскольку общепринятая концепция и определение наноаналитики отсутствуют, для разных исследователей она имеет разный смысл, т.е. в аналитическом сообществе нет согласия о её предмете¹⁻⁴. Можно констатировать, что создание концепции наноаналитики существенно отстает от темпов её развития. По этой причине научное сообщество аналитиков нуждается в согласованной классификации и описании терминов в области наноаналитики, что позволит избежать неверных толкований и спекуляций в этой области.

Анализ публикаций показывает, что наноаналитика использует различные *нанотехнологии*, а также *нанообъекты*, что позволяет выделить два таких направления в наноаналитике. Применяемые нанотехнологии, в свою очередь, можно разбить на две группы. Первая включает измерительные нанотехнологии, цель которых определение размеров наночастиц, характеристика морфологии поверхности и межфазных границ вплоть до атомного уровня (сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия), а также анализ химического состава поверхности. К этому направлению можно отнести и создание наноаналитического инструментария. Другая группа нанотехнологий включает технологии получения различных нанообъектов или модификацию их поверхности для аналитического применения.

Вторым направлением наноаналитики является использование различных твердых (поверхностные и квантовые свойства) или жидких (супрамолекулярные и поверхностные эффекты) нанообъектов в качестве инструмента в классических аналитических методах: спектроскопических, электрохимических, разделении веществ и сенсорах – областях, которые знакомы аналитикам уже около 30 лет. В докладе будет рассмотрено определение наноаналитики, классификация её разделов и обобщены результаты применения нанообъектов в анализе.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Valcarcel M., Simonet B.M., Cardenas S.* Anal. Bional. Chem., 2008, 391, 1881.
2. *Fuchs. H.* Abstr. Euroanalysis XV. Innsbruck, Austria. 2009, p.3.
3. *Штыков С.Н.* Тез. докл. Москва. 2010, с.15.
4. *Золотов Ю.А.* Журн. аналит. химии, 2010, **65**, 1207.

Стеновые доклады

FAST AND INEXPENSIVE PROCEDURE FOR DETERMINATION OF FREE GLYCEROL IN BIODIESEL EMPLOYING A SINGLE PHASE SYSTEM

Ribeiro M.S., Rocha F.R.P.

*Instituto de Química, University of São Paulo, SP, Brazil: mausodre@iq.usp.br
Centro de Energia Nuclear na Agricultura USP, Piracicaba, Brazil*

Biodiesel is a renewable and biodegradable energy source. It is a good alternative to fuel provided from petroleum derivatives and can be used as fuel itself or blended with diesel. The method widely used to produce biodiesel consists of a transesterification reaction of vegetable oil or animal fat with methanol, or ethanol, in the presence of a base catalyst. This reaction yields mono-alkyl esters of the fatty acids in the vegetable oil and glycerol as a by-product. While purification procedures exist, the final fuel product can be partially contaminated with glycerol, unreacted triacylglycerols, unseparated glycerol, free fatty acids, residual alcohol and catalyst. These contaminants can create severe. The glycerol can settle in fuel tanks and can clog fuel filters, accelerating the wear and tear of the entire combustion system. The hygroscopic nature of glycerol may contribute synergistically to processes such as corrosion and fuel oxidation as well.

An alternative from chromatograph methods was proposed from Bondioli and Della Bella employing the Hantzsch's reaction and spectrophotometry measurements to quantify free glycerol in biodiesel. After an extraction process with hexane and a water/ethanol solution, the free glycerol content in aqueous solution is oxidized to formaldehyde by periodate and followed by a reaction with two molecules of acetylacetone in the presence of ammonium acetate, at 70°C, leading to the formation of 3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine. This molecule has a very high specific absorption of 410 nm, and this property improves the potential to get a very low detection limit for glycerol estimations.

The objective of this work is the development of a simple, fast and cost effective analytical procedure for the determination of free glycerol in biodiesel samples by spectrophotometry methods without sample treatment or extraction steps. It is the first time a procedure was proposed that could be applied for in situ analysis of biodiesel during your production process or during inspections at gas stations.

Solvent mixtures, such as hexane/water [ref] and hexane/hydroalcoholic [ref] mixture or simply water under bubbling [ref] are usually employed in the extraction. The well-know miscibility between glycerol and water allows the extraction of this contaminant. However, glycerol extraction with organic solvents is also employed, so that better phase separation can be

achieved after a resting period, which can last as long as 2 hours. An extraction phase is necessary in all the methods reported in the literature, except for gas chromatography.

In the present work, a procedure without an extraction process to determine free glycerol in biodiesel was investigated. The ethanol was employed as a miscible solvent between biodiesel (organic phase) and reagents (aqueous solution). The Hantzsch reaction was investigated in different proportion with water and ethanol solutions. The kinetic analyses were carried out monitoring the absorbance sing in 410 nm during 35 minutes at 23°C. In the ethanol presence the reaction occurs slowly. Although in water presence the reaction occurs fast.

The reagent concentrations were optimized, as well as temperature and reaction time. Table 1 shows the parameters studied, the bands evaluated and selected values for the determination of free glycerol in biodiesel using single stage system. Under optimized conditions and heated to 50°C, it is possible to quantify glycerol after 10 min of reaction.

Under optimized conditions, linear response was observed between 8 and 400 mg kg⁻¹ of glycerol, described by the equation $A = 0.0018 C + 0.0184$, $r^2 = 0.999$. The detection limit was estimated at 2.0 mg kg⁻¹ of glycerol with a confidence level of 99.7%. This value is 100 times lower than the ceiling reguladores5 bodies. The coefficient of variation was estimated at 2.1% (n = 10).

Samples of biodiesel from different oil were analyzed and the results were compared with those obtained by the procedure reference7. The contents of glycerol determined by the two procedures were concordant with 95% confidence.

In the proposed procedure, the consumption of potassium periodate and acetylacetone for determination was reduced by 14 and 2.4 times respectively. Furthermore, no hexane was used and reaction temperature was decreased by 20 °C.

The determination of free glycerol in biodiesel samples in a single phase system is a promising alternative for in situ monitoring of this analyte. The procedure is quick and simple, avoiding the use of continuous agitation, centrifugation and hexane. It was also possible to decrease the amount of reagents and waste generated. The ethanol used can be distilled and reused in the proposed procedure, making the procedure more clean, sustainable and economically viable.

РАЗРАБОТКА ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СЕЛЕКТИВНЫХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ ЭТИЛОВОГО СПИРТА В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

Абдурахманов Э.А., Муродова З.Б.

Самаркандский государственный университет.

140104. г.Самарканд, Университетский бульвар-15. ergash50@yandex.ru

Количественный анализ этанола в выдыхаемом воздухе и технологических газах является важнейшим звеном процедуры освидетельствования на состояние алкогольного опьянения. На сегодняшний день известно много инструментальных методов определения паров этанола в воздухе. Каждый из них имеет как свои достоинства, так и определённые недостатки.

Термохимические газоанализаторы C_2H_5OH , основанные на измерении теплового эффекта реакции каталитического окисления определяемого компонента, применяют главным образом для определения концентраций спирта в воздухе. Основой термокаталитического датчика служит Pt нить, нагретая до сравнительно невысокой температуры. Платина является катализатором химических процессов, и её присутствие инициирует реакцию окисления спирта. При этом температура Pt нити, а следовательно, и её сопротивление изменяется тем сильнее, чем выше концентрация C_2H_5OH .

Чувствительный элемент термокаталитического сенсора представляет собой миниатюрный микрокалориметр, включающий металлический терморезистор со сформированным на нем носителем (чаще всего из Al_2O_3), в поверхностном слое которого распределен катализатор. При рабочих температурах чувствительного элемента (ЧЭ) на катализаторе протекает экзотермическая реакция окисления C_2H_5OH , приводящая к увеличению сопротивления терморезистора, которое преобразуется в электрический сигнал.

Как правило, ЧЭ включается по мостовой измерительной схеме Уитсона, в качестве сравнительного элемента которой используется идентичный терморезистор с носителем, но без каталитического покрытия. Функция сравнительного элемента заключается в компенсации влияния изменяющихся внешних условий. Наряду с рядом достоинств термокаталитических сенсоров необходимо отметить и отдельные недостатки, в частности, невысокой селективности.

Результаты исследований легли в основу разработки высокоселективного термокаталитического сенсора для автоматического определения этанола в широком интервале концентраций. Разработанные автоматические сенсоры отличаются высокой чувствительностью, селективностью, быстродействием, а также надежностью и работоспособностью в экстремальных условиях при изменении давления и температуры в широких диапазонах, проявлении больших вибраций, перегрузок и др. факторов.

АПРОБИРОВАНИЕ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧИСТОТЫ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПРИБОРЕ ДСК-500

Агафонова Е.В., Мощенский Ю.В.

*Самарский государственный технический университет,
443100 Самара, Молодогвардейская, 244, e-mail: ev-agaf@yandex.ru*

Количественное содержание основного вещества в образце (т.е. чистота образца) представляет интерес как при выполнении научных исследований, так и при контроле качества продукции в различных лабораториях и на производстве. Криоскопические методы определения чистоты веществ, основанные на понижении температуры плавления загрязненного образца, являются оптимальными, на наш взгляд, с точки зрения быстроты получения результата и стоимости прямых измерений суммарного количества примесей без их идентификации. Применяемые в настоящее время для определения чистоты зарубежные дифференциальные сканирующие калориметры дороги и мало доступны. Нами разработана и апробирована методика определения чистоты веществ на отечественном, более дешевом и доступном приборе ДСК-500 [1].

Методика определения общего количества примесей основана на использовании уравнения Вант-Гоффа, связывающего уменьшение температуры плавления вещества с содержанием примесей в нем. Нами разработаны основные рекомендации для осуществления этой методики:

- обоснован выбор наиболее подходящей для эксперимента скорости нагрева,
- подобрано соответствие чувствительности прибора с массой образца.

Кроме этого, проанализированы и учтены основные факторы, оказывающие влияние на точность измерений.

Разработано программное обеспечение для определения чистоты веществ при помощи калориметра ДСК-500.

Были проведены эксперименты по определению чистоты лекарственных и биологически активных веществ, таких как кофеин, мочевины, пирасетами др.

В результате проведения проверочных экспериментов установлено, что метод целесообразно применять для веществ, содержание примесей в которых не превышает 2%, причем, чем выше чистота вещества, тем точнее определяется содержание примеси в нем.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мощенский Ю.В.* ПТЭ, 2003, 6, 143–144.

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ПРИМЕНЕНИЯ РАСПЛАВОВ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Аликина Е.Н., Дегтев М.И.

*Пермский государственный университет,
614990, Пермь, ул. Букирева, 15, e-mail: alikina-en@yandex.ru*

В связи с проблемами охраны окружающей среды ужесточаются требования, предъявляемые к экологической безопасности технологических процессов. Поэтому возрастает значение экстракционных систем с использованием расплавов органических веществ.

Многообразие ассортимента органических оснований и кислот является основой поиска новых экстракционных систем, образующих расплавы, для последующей разработки более эффективных и простых методов выделения и определения ионов металлов. Нами исследованы экстракционные системы, где в качестве легкоплавких используются смеси следующих органических оснований и кислот: диантипирилалканы, дифенилгуанидин (ДФГ), четвертичные аммониевые основания, триалкиламины, с одной стороны, и бензойная кислота (БК) и ее производные (салициловая, бромбензойная, дихлорбензойная кислоты) – с другой.

Области расслаивания в системах, образующих расплавы: диантипирилметан (ДАМ) – БК – 4,9 %-й раствор HCl, гексилДАМ – БК – 5,0 %-й раствор HCl, ДФГ – БК – вода, изучены методом сечений. Определены оптимальные температурные и концентрационные условия распределения ионов металлов в расплавы. С использованием различных методов установлен состав извлекаемых в расплав комплексных соединений; предложен механизм экстракции, позволяющий обосновать причины образования расплавов и существования двухфазного жидкого равновесия в изученных системах. Предложены новые гибридные (экстракционно-фотометрические, экстракционно-атомно-абсорбционные) методики количественного определения ионов металлов и некоторых органических веществ в различных природных и промышленных объектах. Разработаны методы препаративного выделения образующихся комплексных соединений. Главным преимуществом экстракции расплавами можно назвать увеличение концентрации реагентов в расплаве, которые превышают предельные значения растворимости этих реагентов в органических растворителях в несколько раз.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Fe (III) С ИОНАМИ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕТРАЦИКЛИНА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

Алыкова Т.В., Салмахаева А.М., Алыков Н.М.

*Астраханский государственный университет,
416056, Астрахань, ул. Татищева 20-а, e-mail: alfia2007@mail.ru*

При pH 3, оптимальном для сорбции тетрациклина на силикагеле КСМГ, одинаково хорошо сорбируется как железо, так и тетрациклин. Вместе с тем, любой из кремнезёмов имеет силанольные и силоксановые группы не только расположенные по поверхности сорбента, но и в порах, в которых эти группы располагаются по кольцу. В эти поры захватывается протонированный азот тетрациклина, при этом образуется прочный адсорбционный комплекс. Тетрациклин имеет возможность образовывать соединение большой прочности с железом в форме $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ с $\text{p}K_{\text{уст}} = 7,38$. Это же железо с силанольными и силоксановыми группировками, расположенными на поверхности силикагеля, образует соединение с $\text{p}K_{\text{уст}} = 3,5-4$ и легко смывается с поверхности сорбента 0,1 М раствором уксусной кислоты. Таким образом можно достичь того, что на поверхности силикагеля будет оставаться только комплексное соединение железа с тетрациклином, причём количество железа эквивалентно количеству тетрациклина.

Тетрациклин в области pH ниже 6 адсорбируется на силикагелях по механизму, который можно описать так: протонированная диметиламиногруппа тетрациклина имеет вакантную орбиталь и легко координируется с *n*-электронами силанольных и силоксановых групп силикагеля. Если в растворе имеются ионы Fe^{3+} , то они вступают в реакцию с тетрациклином по гидроксильной и карбонильным группам, наиболее вероятным местом присоединения является гидроксильная группа ароматического кольца и карбонильная группа гидроароматического кольца, хотя не исключаются и другие места присоединения Fe^{3+} к тетрациклину.

Таким образом, адсорбционный комплекс представляет собой агрегат, содержащий в своём составе силикагель и тетрациклин в виде его координационного соединения с Fe^{3+} .

Fe (III) в соединении с тетрациклином на сорбенте при взаимодействии с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ образует интенсивно окрашенный комплекс, интенсивность окраски которого меняется в зависимости от концентрации тетрациклина.

Результаты изучения сорбции тетрациклина на силикагеле КСМГ и образование на нем окрашенного соединения в присутствии FeCl_3 и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ стали основой создания методики определения тетрациклина в биологических жидкостях с использованием колористической тест-шкалы.

ИДЕНТИФИКАЦИИ ГЕОГРАФИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ И ФАЛЬСИФИКАЦИИ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Амелин В.Г.^а, Третьяков А.В.^б, Подколзин И.В.^а, Дусеева С.В.^б

^а*Владимирский государственный университет (ВлГУ)
600000, Владимир, ул. Горького, 87, amelinvg@mail.ru*

^б*Федеральный центр охраны здоровья животных (ФГУ «ВНИИЗЖ»)
600901, Владимир, мкр. Юрьевоц*

В зависимости от степени минерализации и назначения природную минеральную воду относят к одному из следующих видов: минеральная питьевая (столовая), лечебно-столовая, лечебная, а по химическому составу минеральные воды подразделяют на 52 группы, имеющие внутреннюю классификацию на типы по наиболее значимым источникам минерализации.

Наиболее распространенным видом фальсификации природных минеральных вод является ассортиментная – за минеральную воды выдают столовую воду или питьевую с добавлением неконтролируемых количеств солей и искусственно насыщенную диоксидом углерода. Решающая роль в ассортиментной идентификации в настоящее время отводится исследованию химического состава воды.

В данной работе показана принципиальная возможность применения метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для установления географического региона происхождения и выявления факта фальсификации природной минеральной воды по результатам полного изотопно-элементного анализа и соотношению концентраций элементов Li/U, Mn/Ge, Li/Mo, Li/Sr, V/Ba, Rb/Th.

СИНЕРГИЗМ В СМЕСИ КСЕНОБИОТИКОВ КАК НЕГАТИВНЫЙ ФАКТОР В СИСТЕМЕ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

Андреев О.И.,^а Гайнуллина Э.Т.,^а Гуликова Д.К.,^б
Рыжиков С.Б.,^б Понсов М.А.,^а Фатеенков В.Н.^а

^аФГУ «27 научный центр Министерства обороны Российской Федерации»,
105005, Москва, Бригадирский переулок, 13, e-mail: era-gaj@rambler.ru.

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
физический факультет,
119992, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 2, e-mail: dgulikova@mail.ru

Многие ксенобиотики – чужеродные для живых организмов химические вещества, естественно не входящие в биотический круговорот, – проявляют потенцирующий синергизм (ПС). К их числу относятся и значительное число ингибиторов холинэстеразы (фосфорорганические инсектициды и др.), отличающихся высокой токсичностью и кумулятивным действием. Для решения проблемы загрязнения окружающей среды необходимо не только использовать чувствительные методы определения конкретных биологически активных соединений, но и учитывать возможность их потенцирующего синергического действия. Например, для мониторинга объектов окружающей среды на содержание соединений антихолинэстеразного действия широко используется метод газовой хроматографии. Однако при использовании этого метода не учитывается возможность проявления ингибитором холинэстеразы более высокой токсичности из-за наличия в пробе ксенобиотика, проявляющего ПС. С использованием явления ПС в настоящем исследовании разработана методика выполнения измерений концентраций фосфорорганических ингибиторов на основе модификации биохимического метода, превышающая по чувствительности на два порядка колориметрическую методику Эллмана.

ПС ксенобиотиков существенно затрудняет нормирование химических воздействий (определение ПДК и т.д.) и является одной из основных причин значительной неопределенности суждений при оценке риска, связанного с действием вредных факторов на организм и экосистему.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кондратьев К.В., Яваева Д.К., Гайнуллина Э.Т. Направления совершенствования методического обеспечения химических лабораторий на объектах уничтожения химического оружия. Четвертая научно-практическая конференция «Научно-технические аспекты обеспечения безопасности при уничтожении, хранении и транспортировке химического оружия». Сборник материалов. Москва, 2008. С. 66.

СИНТЕЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

**Андреев С.В., Кутвицкий В.А., Маслов Л.П.,
Сорокина О.В., Голованова М.С.**

*Московский институт тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
(технологический университет), Москва, пр. Вернадского, 86*

Перспективным направлением в области синтеза сенсорных элементов является использование в качестве их основы стекол, содержащих оксиды висмута и бора. Однако наличие в составе подложек значительного количества оксида бора ведет к появлению заметных погрешностей при больших концентрациях влаги в воздухе. С целью решения этой проблемы, в состав стекла вместо оксида бора предложено ввести оксид германия, соединение которого обладают существенно меньшей гидрофильностью по сравнению с боратными фазами, образующимися при обработке висмутосодержащих стекол ортофосфорной кислотой.

Однако многокомпонентность стекол, содержащих несколько элементов, заметно отличающихся друг от друга по своим физическим свойствам, часто характеризуется невысоким уровнем однородности, наличием существенных напряжений в структуре, нестабильностью в естественных условиях. С целью обеспечения возможности использования стекловидных висмутосодержащих подложек в качестве матричных элементов сенсорных устройств были проведены исследования процесса стеклообразования в системе Bi_2O_3 , V_2O_5 , MoO_3 , GeO_2 и их физических свойств. Разработанный на этой основе метод локального спектрофотометрического анализа однородности стекол позволил путем использования метода статистической оптимизации показать, что оптимум поверхности отклика при содержании $\text{MoO}_3=3\%$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3=70\%$ в стекле отвечает $12\% \text{GeO}_2$.

Предложенная на основании проведенных экспериментальных исследований технология синтеза стекол состояла в предварительном синтезе висмутосодержащих оксидных фаз, их смешении, отжиге и выдержке при температуре 1273 К в течение 1 часа, закалке расплава в «холодный» тигель, послезакалочном отжиге в течение 9 часов и последующем охлаждении стекол.

Расчитанная величина параметра неоднородности свидетельствует о полном соответствии требованиям, предъявляемым к матричным слоям сенсорных элементов.

Разработана конструкция датчика, позволяющая проводить одновременное определение влаги в интервале относительной влажности от 0 до 90% и сероводорода на уровне ПДК рабочих зон. Стабильность разработанных сенсорных элементов, составляет не менее 6 месяцев.

СОРБЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЛЕТОЧНЫХ ОБОЛОЧЕК ДРОЖЖЕЙ *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*

Аронбаев С.Д., Насимов А.М., Аронбаев Д.М.

Самаркандский Государственный Университет им. А.Навои, Узбекистан,
140104 г.Самарканд, Университетский бульвар, 15. diron51@mail.ru

Многие микроорганизмы, включая дрожжи, способны осуществлять активную и пассивную сорбции тяжелых металлов, радионуклидов и токсинов из водных сред. Это явление использовано нами для применения биомассы клеточных оболочек пивоваренных дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* – отхода пивоварения – в качестве сорбента для концентрирования низких содержаний тяжелых металлов с последующим их определением с помощью инверсионной вольтамперометрии.

Для работы использовали осадочные дрожжи, подвергнутые для стабилизации показателей биосорбции, специальной обработке: отмывка, центрифугирование, автоклавирование, сушка и измельчение.

Сорбционные характеристики полученного биосорбента по отношению к ионам Pb (II), Cd (II), Cu(II) и U(VI) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры адсорбции тяжелых металлов клеточными оболочками дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*

Металл	Расчеты по уравнению Фрейндлиха			Расчеты по уравнению Ленгмюра		
	n	K	R ²	Q _{max} , мг/г	b	R ²
Pb(II)	0,598	2,951	0,9002	125,0	0,0131	0,9866
Cd(II)	0,390	6,025	0,9797	34,48	0,0331	0,8409
Cu(II)	0,380	3,980	0,9840	25,60	0,0780	0,9310
U(VI)	0,584	6,310	0,9476	183,3	0,2766	0,9898

Из приведенных результатов следует, что биомасса оболочек дрожжей *S.cerevisiae* обладает приемлемыми сорбционными характеристиками и ее можно использовать для предварительного концентрирования тяжелых металлов, радионуклидов и прочих экотоксикантов в аналитических целях.

Процедура анализа заключалась в следующем: в коническую колбу с 300 мл анализируемого водного раствора, содержащего ионы тяжелых металлов, вносили по 0,5 г биосорбента на основе клеточных оболочек дрожжей и при встряхивании на горизонтальном шейкере 150 об/мин проводили сорбцию в течение 1 часа. Центрифугированием при 5000 об/мин, отделяли осадок дрожжей. Осадок ресуспензировали при перемешивании в 2 мл 0,2 н. HCl в течение 20 минут и вновь центрифугировали. В надосадочной жидкости определяли Cd⁺², Pb⁺², Cu⁺² инверсионно-вольтамперометрическим методом. Относительная ошибка определения указанных ионов тяжелых металлов при их концентрациях на уровне ПДК и ниже не превышает 14–20%.

СОРБЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Бабуев М.А., Амиров А.М.

*Дагестанский государственный университет,
367025 Республика Дагестан, Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а
e-mail: aamirov@mail.ru*

Сложный состав объектов, наличие мешающей матрицы и на их фоне незначительные концентрации самих определяемых микрокомпонентов затрудняет, а иногда делает невозможным получение надежных результатов анализа. Одним из перспективных путей решения этой проблемы является разработка комбинированных методов анализа, включающих стадию предварительного сорбционного концентрирования [1–3].

Настоящая работа посвящена разработке методики концентрирования и определения микроколичеств кобальта и никеля в природных водах на основе исследования сорбционных свойств полимерного сорбента – полистирол-азо-хромотроповой кислоты.

Изучение зависимости степени извлечения ионов кобальта и никеля от pH среды показало, что максимальная сорбция ионов кобальта и никеля достигается в интервале значений pH 4 – 10.

Установлено, что полнота сорбции для ионов кобальта и никеля достигается в течение 15 и 30 минут, соответственно.

Сорбционная емкость сорбента по исследуемым элементам, рассчитанная по кривым насыщения, составляет для Co (II) – 253, Ni (II) – 104 мг/г.

Изучение влияния макрокомпонентов на полноту сорбции ионов исследуемых элементов показало, что весовые количества, кратные $1 \cdot 10^4$ – K^+ , Na^+ , NO_3^- , Cl^- ; $1 \cdot 10^3$ – Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Si^{2+} не влияют на полноту сорбции, что свидетельствует о достаточно высокой избирательности сорбции суммы ионов изучаемых элементов выбранным сорбентом.

Установлено, что эффективным элюентом является 2 М раствор HCl.

Методика определения микроколичеств кобальта и никеля доказана на модельных растворах и апробирована на воде Каспийского моря.

ЛИТЕРАТУРА

1. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Волченкова В.А. и др. Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов. – М.: Наука, 1980. – 190 с.
2. Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., Картушина Г.И., Розовский Ю.Г. Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2008, Т. 74, № 9. 11–13.
3. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. – М.: Наука, 1984. – 171с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Госконтракт №14.740.11.08.03.

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
НОВОКАИНА В СРЕДЕ СМЕШАННЫХ МИЦЕЛЛ****Бакеева Р.Ф., Горбунова Т.С., Вахитова О.Е.,
Гармонов С.Ю., Юсупова Л.М., Сопин В.Ф.***Казанский государственный технологический университет,
420015, Казань, К.Маркса 68. E-mail: bakееva@kstu.ru*

Поиск безопасных и эффективных реагентов для определения ароматических аминов является актуальной задачей. Использование не токсичных реагентов, в частности хлорпроизводных 4,6–динитробензофураксана, затруднено их плохой растворимостью в водных средах. Одним из путей создания эффективных водных систем является использование мицеллярных растворов. Нами показано, что для увеличения растворимости наиболее полезными являются системы, в которых формируются смешанные мицеллы, включающие додецилсульфат натрия, ДСН и оксиэтилированный нонилфенол, АФ₉₋₁₀, поскольку в этих системах достигается весьма высокая солубилизация 5,7–дихлор–4,6–динитробензофураксана (ДХДНБФО). В основе аналитического применения ДХДНБФО для определения новокаина, в лекарственных формах может быть использована реакция нуклеофильного замещения, в результате чего получается продукт (ДХДНБФОН), красно-оранжевого цвета, УФ-спектр поглощения которого имеет полосы при $\lambda_{\max 1} = 320$ нм; $\epsilon_{\lambda_{\max 1}} = 15900$ и $\lambda_{\max 2} = 470$ нм; $\epsilon_{\lambda_{\max 2}} = 9500$ в ДМСО. В среде смешанных мицелл ($\alpha_{\text{АФ9-10}} : \alpha_{\text{ДСН}} = 0,75 : 0,25$) последняя полоса смещается до $\lambda_{\max} = 420$ нм. Оптимальными условиями для определения новокаина являются следующие: состав растворителя ДСН + АФ₉₋₁₀ + Н₂О (80%) + ДМСО (20 %), $\alpha_{\text{АФ9-10}} : \alpha_{\text{ДСН}} = 0,75:0,25$; $C_{\text{ПАВ}} 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л (~ 4 величины ККМ); оптимальный интервал значений рН $\approx 2,5-4,0$ ед. рН; оптимальная спектральная область $\lambda_{\max} = 420$ нм (для рН 4); время реакции 30–60 минут и соотношение молярных концентраций $C_{\text{ДХДНБФО}} : C_{\text{новокаина}} = 2:1$.

Нами показано, что спектрофотометрическому определению новокаина не мешает присутствие потенциальных компонентов и примесей в широких пределах (фенол, NaCl CaCl ZnO).

Предел обнаружения составляет 0,30 мкг/мл. Это существенно ниже предела обнаружения ароматических аминов по стандартной методике с нитропруссидом натрия 0,5 мкг/мл или с нитритом натрия.

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОПИНГОВЫХ АГЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРОЙНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО ГХ/МС

Балгимбекова К.А.,^а Шалдыбаева А.М.,^б Балмуканов К.У.,^а
Жанузакова А.А.,^а Шинибекова А.А.,^б Талбаев Т.Д.^а

^аАнтидопинговая лаборатория спортсменов,
050040, Алматы, ул. Тимирязева 41

^бКазахский национальный университет имени аль-Фараби,
050040, Алматы, проспект аль-Фараби, 71, e-mail: shaldybayeva@mail.ru

С целью улучшения скрининга анаболических стероидов и других запрещенных допинговых веществ, определение которых методом ГХ/МС масс-спектрометрии не позволяет получать результаты, удовлетворяющие требованиям, был разработан более чувствительный метод с использованием Agilent 7000 Series Triple Quad GC/MS в режиме тандемной масс-спектрометрии MS/MS. Выбранная реакция селективного мониторинга (SRM) обеспечивает обнаружение следовых количеств целевых субстанций в сложных матрицах до 30 веществ одновременно. Кроме того, данный метод обеспечивает возможность проведения скрининга, подтверждения и количественного определения.

Разработанный метод позволяет идентифицировать анаболические агенты, ингибиторы ароматазы, диуретики.

Для этого сначала в режиме «full scan» (50-700 дальтон) выбираем интересующий ион-предшественник, полученный с помощью электронной ионизации. Затем в режиме Product ion scan с применением разных величин энергии столкновения (CE) (от 20 до 60 CE) производим фрагментацию выбранного иона и выбираем дочерние ионы для дальнейшей оптимизации. Затем выбранные пары родительский-дочерний ионы в режиме SRM проводим при разных CE от 5 до 35 с шагом 5. И для каждой пары выбираем CE, при котором получается наибольший отклик. Затем создается общий метод для всех пар в режиме SRM и анализируется около 10 разных образцов мочи. Те ионные пары, которые показали значительную интерференцию с матриком, исключались из метода. Окончательная верификация метода проводилась на образцах мочи, с добавленными целевыми веществами в концентрациях, соответствующих их минимальному требуемому уровню и ниже. Полученные результаты подтвердили, что новый метод с GC-QQQ обеспечивает более высокую чувствительность при идентификации запрещенных допинговых веществ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Баторова Г.Н., Батуева И.С.

*Бурятский государственный университет,
670000, Республика Бурятия, г. Улан-Удэ 24 а; e-mail batorova@inbox.ru*

Республика Бурятия относится к числу регионов России наиболее обеспеченных на душу населения пресными водами. Селенгинский район республики привлекает внимание исследователей большим количеством озер (около 30 водоемов), разнообразных по гидрохимическому составу.¹

Особый интерес для гидрохимического изучения представляет озеро Щучье, водная акватория и прибрежные зоны которого являются объектом активного рекреационного использования.²

Содержание ионов Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} определяли методом инверсионной вольтамперометрии с помощью вольтамперометрического анализатора «Экотест-ВА» (Россия, ООО «Эконикс-эксперт») при использовании углеродного макроэлектрода «три в одном».

Определение проводили по методу добавок стандартного раствора. Метод добавок включает регистрацию вольтамперограмм при одних и тех же параметрах измерений раствора контрольной пробы, анализируемого раствора пробы и анализируемого раствора пробы с добавками стандартных растворов (1000 мкг/дм^3) измеряемых элементов.

Содержание ионов металла в анализируемом растворе пробы рассчитывают по величинам аналитических сигналов вольтамперограмм анализируемого раствора пробы и анализируемого раствора пробы с добавками.

Вычисление результатов проводится по программному обеспечению анализатора. Полученные данные представлены в таблице.

Таблица 1. Результаты вольтамперометрического анализа воды озера Щучье

	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
Январь 2010г.	0.00040 мг/ дм^3	н/о	0.00007 мг/ дм^3
Апрель 2010г.	0.00020 мг/ дм^3	н/о	н/о
ПДК	0.03 мг/дм^3	5.0 мг/дм^3	0.001 мг/дм^3

Содержание определяемых тяжелых металлов в исследуемой воде не превышает нормативно установленных значений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Обожин В.Н., Богданов В.Т., Кликунова О.Ф.* Гидрохимия рек и озер Бурятии. – Н.: Наука, 1984. – 416 с.
2. *Захваткин А.А.* Материалы по изучению озер Гусино-Убукунской группы. – М.: Изд-во АН СССР, 1932. – 296 с.

РЕЛАКСАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ТЕРМОРАЗЛОЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПОЖАРЕ

Белявская Д.В., Исаков Г.Н

*Государственное общеобразовательное учреждение
высшего профессионального образования Ханты-Мансийского округа-Югры
Сургутский Государственный Университет*

В докладе излагается методика оценки терморазложения электроизоляционных материалов (полимерных [1] композиционных [2], [3]) при высокоскоростном нагреве в условиях пожара, причем используется информация из дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) анализов при скоростях нагрева, не превышающих 20 градусов в минуту. Предлагается в качестве основной характеристики использовать температуру начала терморазложения $T_{нр}$, которая определяется из эксперимента. Она позволяет связать условия теплообмена с динамическими параметрами нагрева материала и с индукционными периодами ($t_{инд}$) реакций термического разложения. При высокоскоростном нагреве в условиях пожара методика определения температуры $T_{нр}$ и индукционного периода ($t_{инд}$) усложняется вследствие неизотермичности и существенной нестационарности процессов, протекающих в реакционном слое разлагающихся электроизоляционных материалов. Предлагается использовать метод лазерного зондирования по коэффициенту отражения поверхности [1], а также по коэффициенту пропускания светового излучения полупрозрачных материалах [1] или по коэффициенту задымления в пограничном слое над поверхностью разлагающегося материала.

По данным ДТА, ТГА и высокоскоростного нагрева при пожарах были получены зависимости температуры $T_{нр}$ от скорости нагрева, а также от индукционных периодов ($t_{инд}$). Используя методики из [1,2], определены термокинетические постоянные (энергия активации, предэкспонент и порядок реакции) для реакций терморазложения и проведено сравнение с другими методами. По аналогии с процессами гетерогенного загорания полимеров [1] анализируется релаксационный характер процессов терморазложения электроизоляционных материалов в условиях пожара. Предложено также использовать математические модели из [1,2] для оценки огнезащитных свойств кабельных линий [3] с покрытиями на основе эпоксидного связующего и кристаллогидратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Исаков Г.Н.* Тепломассоперенос и воспламенение в гетерогенных средах. Новосибирск: Издательство СО РАН. 1999. 142 с.
2. *Исаков Г.Н.* Параметрический анализ условий воспламенения композиционных полимерных материалов в газовых потоках / Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, 35. С. 70-77.
3. *Данилин Д.В., Шабалина С.Г.* Применение композиционных материалов на основе эпоксидного связующего для огнезащиты кабельных линий // Пожарная безопасность, 2010 №3. С.133-135.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТОДОМ ИСП-АЭС

Бенедюк А.В.

*ОАО «Иргиредмет»,
664025, РФ, Иркутск, бульвар Гагарина, 38. bene_a@mail.ru*

Внедрен способ химической подготовки геологических и технологических проб к атомно-эмиссионному с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) определению содержаний цветных металлов (мышьяка, сурьмы, селена, теллура, кадмия, меди, цинка, свинца, никеля и др.) и серебра, позволяющий значительно снизить стоимость выполняемых анализов за счет уменьшения времени растворения пробы и количества используемых реагентов, и сокращения стадии фильтрования полученного раствора.

В нашей лаборатории широко используется разработанная и аттестованная в 2005-2010гг. методика определения методом ИСП-АЭС содержаний элементов в рудах и продуктах их технологической переработки МА ИАЦ-70-2010 (ФР.1.31.2010.07431.). Методика предполагает четыре варианта химической пробоподготовки, в том числе и растворение в смеси хлористоводородной и азотной кислот (3:1, царская водка). Согласно МА ИАЦ-70-2010 растворение навески пробы под действием смеси хлористоводородной и азотной кислот (3:1, царская водка) проводят в конической колбе объемом 100 мл в течение 2,0-2,5 ч при температуре 70-80 С° и периодическом перемешивании. Полученный раствор доводят до метки и отфильтровывают. От классической схемы подготовки пробы к анализу внедренная отличается тем, что разложение образцов проводят в стеклянных пробирках объемом 10-15 мл. Навеску образца и объемы добавляемых реагентов при этом уменьшают в 10 раз. Полученные после разложения растворы выдерживают в течение четырех часов при комнатной температуре до получения прозрачного раствора. Стадию фильтрования при этом сокращают.

Правильность и точность разработанной схемы подготовки объектов к анализу проверена при выполнении определений содержаний мышьяка, кобальта, меди, никеля, свинца и цинка в стандартных геохимических образцах в рамках тестовых испытаний (GEOSTAS PTY LTD, Австралия, 2011г) при анализе 17 стандартных образцов. Согласно отчету испытаний результаты определений признаны удовлетворительными. Также были выполнены анализы больших партий геологических проб (280, 466, и 644 пробы) с содержаниями определяемых элементов от тысячных долей процентов до целых процентов.

ON-LINE ВИДЕОДЕНСИТОМЕТРИЧЕСКАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ХРОМАТОГРАММ НА ПЛАСТИНКЕ В ПРОЦЕССЕ ЕЕ ПРОЯВЛЕНИЯ

Березкин В.Г., Чаусов А.В.

Учреждение Российской Академии наук Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН
119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 29. e-mail: berezkin@ips.ac.ru

Тонкослойная хроматография (ТСХ) является наиболее простым, достаточно селективным и экономичным методом жидкостной хроматографии. Традиционной ТСХ присущи некоторые недостатки: 1) процессы разделения и детектирования разделены во времени и пространстве, и 2) регистрацию хроматограмм проводят после полного смачивания пластинки подвижной фазой и ее высушивания. Недавно предложен новый метод *on-line* (квазинепрерывной) регистрации результатов разделения^{2,3}. Он основан на одновременном проведении разделения на пластинке и регистрации хроматограмм в реальном времени в процессе их развития с использованием видеоденситометра. Регистрация результатов разделения происходит непосредственно в процессе разделения пробы. На рис. 1 приведен пример хроматограмм, получаемых *on-line* на различных расстояниях движения фронта подвижной фазы.

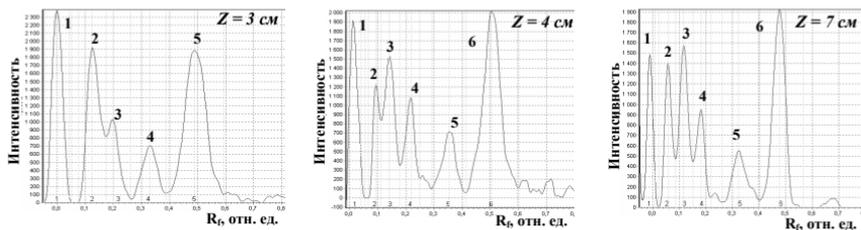


Рис. 1. Хроматограммы, полученные при *on-line* регистрации в линейной ТСХ. (элюент – толуол, 1 – сиб-ФП, 2 – индофенол, 3 – ариабел красный, 4 – судан синий, 5 – судан II, 6 – диметиламиноазобензол)

Применение видеоденситометрического метода детектирования в ТСХ позволило: 1) непрерывно получать информацию о процессе разделения; 2) резко сократить продолжительность проведения эксперимента, если исследуемые соединения разделяются раньше, чем закончится смачивание пластинки ТСХ. Полученные результаты подтверждают возможность создания тонкослойного хроматографа нового типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии. – М.: Научный совет РАН по хроматографии, 1999. – 405 с., – 348 с.
2. Березкин В.Г., Чаусов А.В. Доклады АН, 2010, 433, 485.
3. Березкин В.Г., Чаусов А.В., Коган Ю.Д., Сагаловский Б.М. Патент 2410680 РФ, 2008.

КАПИЛЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОХРОМАТОГРАФИЯ БЕЛКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕТАКРИЛАТНЫХ И ДЕНДРИМЕРНЫХ КОЛОНОК

Бессонова Е.А.,^а Карцова Л.А.,^а Поликарпов Н.А.,^б Потолицына В.Е.^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет

^бИнститут Аналитического приборостроения РАН
198504, СПб, Петродворец, Университетский просп., 26
Lena_pol@inbox.ru, kartsova@gmail.com

Современное развитие аналитической биохимии требует создание экспрессных методов высокочувствительного и селективного определения белков и пептидов. Наряду с традиционными методами анализа биополимеров (иммуноферментный, гель-электрофорез и ВЭЖХ) значительные перспективы открываются в использовании различных электрофоретических методов анализа.

Одним из перспективных и развиваемых в настоящее время направлений электрофоретического определения биологически активных соединений является метод капиллярной электрохроматографии (КЭХ), позволяющий с высокой разрешающей способностью разделять близкие по структуре компоненты в сложных матрицах.

Для разделения биополимеров в КЭХ наиболее перспективными стационарными фазами являются монолитные сорбенты.

Основные проблемы, возникающие при электрофоретическом определении белков, заключаются в их необратимой адсорбции на стенках кварцевого капилляров и электростатическом взаимодействии заряженных функциональных групп аналитов с заряженным группами сорбента. В связи с этим был получен монолитный сорбент на основе полиметакрилата с последующей постфункционализацией с N-этилбутиламином для формирования положительного заряда на поверхности монолита. Исследованы аналитические возможности полученных капиллярных колонок для разделения белков (*лизоцим, миоглобин, альбумин, инсулин*).

В последние годы большой интерес отмечен к новым полимерным материалам – сверхразветвленным полимерам. Нами исследованы возможности новых водорастворимых олигосахаридных производных сверхразветвленного полиэтиленimina с различной массой ядра и степенью функционализации. Синтезированы колонки с нанесенным тонким пористым слоем сорбента на внутреннюю поверхность кварцевого капилляра (*PLOT*-колонки) на основе сверхразветвленного полимера и полиметакрилатного монолитного сорбента. Проведена оценка покрытия по величине ЭОП и изучено влияние состава и pH буферного электролита на разделение белков в условиях КЭХ с использованием *PLOT*-колонок. Проведен сравнительный анализ разделения белков на модельных системах и реальных объектах с использованием полученных *PLOT*- и монолитных колонок.

ВЛИЯНИЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ МАЛЬТОЗИЛИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОВ НА МИГРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕЛКОВ ПРИ ИХ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ

Бессонова Е.А.,^а Карцова Л.А.,^а Потолицына В.Е.,^а Поликарпов Н.А.^б

^аСанкт-Петербургский государственный университет,

^бИнститут Аналитического приборостроения РАН
Санкт-Петербург, Университетский ул., 7/9,
Lena_pol@inbox.ru, kartsova@gmail.com

В последние годы отмечается повышенный интерес к дендритным полимерам в связи с выявлением возможностей их использования в качестве стационарных и *псевдостационарных* фаз в методах разделения, что обусловлено их уникальными свойствами. Наличие большого числа терминальных групп определяет хорошую растворимость и высокую термическую стабильность, а их модификация позволяет контролировать реакционную способность и адгезию к поверхности. Внутримолекулярные полости обеспечивают возможность образования комплексов включения, типа «*гость-хозяин*» с аналитами различной природы, меняя их хроматографические и электрофоретические характеристики. Немаловажным является их мицеллоподобная структура, но в отличие от мицелл растворы характеризуются низкой вязкостью.

Нами изучено влияние новых дендритных полимеров – водорастворимых олигосахаридных производных сверхразветвленного полиэтиленимина (PEI-Mal), различающихся степенью функционализации мальтозой, массой ядра (5 и 25 кДа) и гидрофильностью в качестве *псевдостационарных* фаз в электрокинетической хроматографии (ЭКХ) на эффективность и селективность разделения модельной смеси белков (*лизоцим, миоглобин, инсулин и альбумин*), являющихся диагностическими маркерами различных заболеваний: инфаркт миокарда, сахарный диабет, микроальбуминурия. Варьировали значение рН буферного электролита (в зависимости от заряда полимера и изоэлектрических точек определяемых белков) и концентрацию добавки полимера:

– рН 2.2: молекулы белков и полимеров находятся в катионной форме;

– рН 8.5: молекулы белков – в анионной форме, а полимеров – в катионной;

– рН 10.2: молекулы белков и полимеров находятся в анионной форме.

Показано, что дендритные полимеры выполняют функцию как псевдостационарной фазы в ЭКХ, так и модификатора внутренних стенок кварцевого капилляра. Введение в состав буферного электролита полимера препятствует адсорбции белков на стенках капилляра, увеличивая воспроизводимость параметров миграции, приводит к увеличению эффективности в 2–5 раз и селективности разделения белков.

Таким образом, выявление свойств сверхразветвленных полимеров может обеспечить создание новых селективных ПСФ для определения биологически активных соединений в ЭКХ.

Работа при финансовой поддержке РФФИ, проект 11-03-91331-а.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЯЗКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО «ЭЛЕКТРОННОГО ЯЗЫКА»

**Бикмеев Д.М., Сидельников А.В., Зильберг Р.А.,
Майстренко В.Н., Кудашева Ф.Х.**

*ГОУ ВПО Башкирский государственный университет,
Россия, Уфа, ул. Заки Валиди, 32, 450074, bikmeev@gmail.com*

Моторное масло при использовании по назначению в технически исправном двигателе постепенно «стареет». В результате оно утрачивает свою работоспособность и обуславливает повышение интенсивности изнашивания рабочих поверхностей деталей. В связи с этим одной из актуальных проблем при эксплуатации моторных масел является мониторинг их качества, а также установление фальсификатов имеющих в продаже масел.

В работе предложен экспрессный вольтамперометрический способ идентификации моторных масел с использованием мультисенсорной системы угольно-пастовых электродов. В качестве связующих в УПЭ использовали исследуемые моторные масла, природа которых влияет на накопление, концентрирование и восстановление электрохимически активных маркеров на УПЭ. Для математической обработки данных использовали метод главных компонент (МГК). Установлены оптимальные рабочие условия функционирования мультисенсорной системы: потенциал накопления, время накопления, концентрация стандартных растворов маркеров (Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2}), скорость развертки потенциалов. Вольтамперограммы восстановления маркеров использовали для формирования массива данных с целью оценки прецизионности результатов идентификации масел методом главных компонент. Проведен сравнительный анализ данных, полученных последовательно в течение трех экспериментальных дней. С использованием метода главных компонент сформированы «трехэлектродные образы», содержащие вольтамперометрические отклики трех маркеров одновременно. Показана стабильность образов во времени и возможность формирования банка визуальных отпечатков природы масел для их идентификации и оценки качества.

Работа при финансовой поддержке РФФИ, проект 11-03-00274-а.

МОДЕРНИЗАЦИЯ УСТАНОВКИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ ИМПУЛЬСНО-СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Бичаев В.Б., Мосичев В.И.

*ЦНИИ КМ «Прометей»,
191015, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., 49, e-mail: vvv@prometey2.spb.su*

Метод основан на частичной экстракции газа из анализируемого образца под воздействием импульсного электрического разряда в потоке инертного газа (аргона) с одновременным возбуждением атомного спектра водорода. Ранее регистрация интенсивности аналитической линии водорода (656,3 нм) производилась фотоэлектронным умножителем, установленным на выходной щели монохроматора МДР-3, с последующим измерением сигнала цифровым вольтметром. Недостатками такой схемы были: отсутствие возможности измерения фона вблизи аналитической линии; отсутствие контроля наложений мешающих спектральных линий; измерение только абсолютной интенсивности аналитической линии.

С появлением детекторов на основе ПЗС-структур регистрация спектров приобрела наглядный характер, соответственно появилась возможность учитывать фон и спектральные наложения. Система регистрации, реализованная в новой установке, построена на базе ПЗС-линейки TCD 1204 фирмы TOSHIBA (Япония).

Управление системой осуществляется компьютерной программой WinCCD, которая обеспечивает управление источником возбуждения спектров, прием результатов регистрации спектра в компьютер, измерение интегральной интенсивности аналитической линии с учетом фона, градуировку установки в единицах концентрации и измерение концентраций водорода в анализируемых образцах. Блок регистрации и программное обеспечение позволяют фиксировать аналитический сигнал миллисекундной длительности и проводить измерения интегральной интенсивности аналитической линии водорода и фона в её окрестностях от 654 до 658 нм. Компьютерная программа даёт возможность изменять значение ширины окрестности и определять зону интегрирования с учётом структуры аналитической линии водорода и возможных спектральных наложений.

В результате: расширены аналитические возможности и улучшены метрологические характеристики импульсно-спектрального метода определения содержания водорода в металле на основе титана; регистрирующая система обеспечивает возможность измерения как амплитудной, так и интегральной интенсивности импульсного светового сигнала миллисекундной длительности.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

Большаков Д.С., Третьяков А.В., Амелин В.Г.

*Федеральный центр охраны здоровья животных (ФГУ «ВНИИЗЖ»),
600901, Владимир, мкр. Юрьевец*

Полярные и неполярные пестициды широко используются в качестве гербицидов, инсектицидов и фунгицидов. Их определение осуществляют методами ВЭЖХ, ГХ с азотфосфорным и масс-спектрометрическим детекторами после концентрирования ЖЖЭ или ТФЭ [1-3].

Альтернативным методом определения пестицидов является метод капиллярного электрофореза (КЭ), интенсивно развивающийся в настоящее время и имеющий ряд преимуществ перед ВЭЖХ и ГХ [4].

В настоящей работе оценена возможность применения метода КЭ для разделения пестицидов различных классов. Установлены оптимальные условия (состав ведущего электролита, напряжение электрического поля, длина волны, температура капилляра) определения не только различных классов пестицидов (неоникотиноидов, симтриазинов, производных феноксикарбоновых кислот, мочевины, триазола, триазинона, имидазола/ имидазолинона, бензимидазола, хлор-ацетамидов, ФОС, карбаматов и дитиокарбаматов), но и их смесей.

Многие пестициды являются неполярными (ципроконазол, тритикоконазол и др.) и разделение их смесей проведено методом мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ). Использование МЭКХ для детектирования полярных пестицидов повышает эффективность их разделения. Введение ион-парного реагента (ацетата тетрабутиламмония) во многих случаях улучшает разрешение компонентов. Так, используя ведущий электролит на основе тетрабората, додецилсульфата натрия, ацетата тетрабутиламмония и ацетонитрила, проведено разделение смеси 14-ти производных мочевины, атразина, симазина, прометрина, дикамбы и прохлоразы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Фомин Г.С.* Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. М.: Протектор, 2000. 848 с.
2. *Loos R., Locoro G., Contini S.* // *Water Res.* 2010. V. 44. P.2325.
3. *Клисенко М.А., Калинина А.А., Новикова К.Ф., Хохолькова Г.А.* // Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. М.: Колос, 1992. Т.2. 567 с.
4. *Беленький Б.Г., Белов Ю.В., Касалайнен Г.Е.* // *Журн. аналит. химии.* 1996. Т. 51. № 8. С. 817.

НОВЫЙ ПОДХОД К МОДИФИЦИРОВАНИЮ МОНОЛИТНЫХ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ ДЛЯ КАПИЛЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОХРОМАТОГРАФИИ

Борисова С.В.,^а Бессонова Е.А.,^а Тимербаев А.Р.,^б Шмыков А.Ю.^а

^а *Институт аналитического приборостроения Российской Академии Наук,
190103, Санкт-Петербург, Рижский проспект, 26,
e-mail: shmykov.alexey@gmail.com*

^б *Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского Российской Академии Наук,
119991, Москва, ул. Косыгина, 19*

Разработка новых методов функционализации монолитных неподвижных фаз (МНФ) для капиллярной электрохроматографии (КЭХ) является чрезвычайно актуальной задачей в связи с необходимостью дальнейшего развития метода КЭХ и повышения эффективности применяемых колоночных технологий. Основная сложность при функционализации монолитной капиллярной колонки (МКК) заключается в необходимости заполнения МНФ модификатором во всем ее объеме. Этому препятствует ряд факторов: 1) неравномерность слоя монолита в МКК (вблизи стенок капилляра слой плотнее, чем в основной массе МНФ); 2) нерегулярная структура каналов в структуре МНФ, которая имеет разные по размеру микропоры-макропоры, частично переходящие в тупиковые каналы; 3) наличие в структуре МНФ «мертвых зон» замкнутых пор, недоступных для подвижной фазы; 4) тот факт, что при гидродинамическом режиме заполнения и промывке МНФ движение подвижной фазы происходит по линии наименьшего сопротивления. Как следствие, после заполнения подвижной фазой в МКК возможны локальные участки с газом и/или воздухом. При наложении электрического поля это ведет к разогреву элюента, снижению электрокинетических и электромиграционных характеристик и, в конечном счете, к увеличению времен удерживания компонентов и невоспроизводимости результатов.

Авторами предложен оригинальный способ функционализации МНФ, включающий двухстадийное модифицирование МКК бутилэтиламиноом. Повторная обработка обеспечивает полное заполнение МКК модифицирующим раствором под воздействием электроосмотического потока и модифицирование остаточных реакционных групп, не прореагировавших с бутилэтиламиноом за первую стадию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН в рамках программы №8 фундаментальных исследований.

ОПТИМИЗАЦИЯ ВЭЖХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ И ОКСИПИРИДИНА – ДЕЙСТВУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА РЯДА ФАРМПРЕПАРАТОВ

**Брежнева Ю.С., Хомушку Г.М., Бахметьев Р.Г.,
Дьяченко А.С., Милинчук В.К., Эпштейн Н.Б.**

*Обнинский институт атомной энергетики национального
исследовательского ядерного университета «МИФИ»
г. Обнинск, Калужская обл., e-mail ugavrikova@yandex.ru*

Производство новых лекарственных средств и контроль их качества являются одной из важнейших задач государственной политики.

Возрастающий интерес исследователей к производным аминокислот и оксипиридина обусловлен широким спектром их применения. Соединения этих классов широко используются в качестве лекарственных препаратов с ноотропными, антигипоксическим, антиоксидантным и другими видами фармакологического действия.

В настоящей работе изучалось хроматографическое поведение некоторых производных аминокислот и оксипиридина, являющихся действующими веществами производимых на территории РФ фармпрепаратов: мексидола (3-окси-6-метил-2-этилпиридина сукцинат), ампасе (5-гидрокси-3-карбоксихидропиридин-L-глутаминовой кислоты кальциевая соль), милдроната (3-(2,2,2-триметилгидразиния) пропионата дигидрат), пантогама ((R)-4-[(2,4-дигидрокси-3,3-диметил-1-оксобутил) амино] бутановой кислоты кальциевая соль), транексамовой кислоты (транс-4-(аминометил)циклогексанкарбоновая кислота) на химически модифицированных кремнеземах в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Проведен анализ влияния природы и состава элюента на термодинамические характеристики сорбции. Получены изотермы сорбции мексидола, транексамовой кислоты и ампасе при различных составах подвижной фазы (рН, концентрация органического модификатора). Вычислены физико-химические параметры сорбции – константы сорбционно-десорбционного равновесия, величины предельной адсорбции, энергии Гиббса, энтропии и энтальпии процессов сорбции на сорбентах разных фирм-производителей. Исследовано влияние добавок хаотропных анионов на форму хроматографических пиков производных аминокислот.

На основании проведенных исследований предложен унифицированный хроматографический метод анализа фармпрепаратов содержащих производные аминокислот и оксипиридина.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРИ ОЧИСТКЕ ВОЗДУХА И ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОМ БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

Бубнов А.Г., Суровов А.М.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7, E-mail: bub@isu.ru*

В настоящее время состояние атмосферного воздуха городов, а также водотоков, используемых в акцептивных целях, непрерывно ухудшается. Так, во многих городах допустимый уровень среднесуточных санитарно-гигиенических концентраций превышен по многим летучим органическим соединениям, главным образом по формальдегиду. В то же время, значительную часть негативной антропогенной нагрузки, приходящейся на поверхностные воды, составляют загрязнённые синтетическими поверхностно-активными веществами (СПАВ) сточные воды. Последние 15 лет среди множества направлений решения проблем, созданных химическим загрязнением окружающей среды, интерес со стороны учёных проявляется к способам, относящимся к химии высоких энергий (ХВЭ). Одним из наиболее перспективных для охраны окружающей среды способов ХВЭ является применение неравновесной низкотемпературной плазмы и, в частности, диэлектрического барьерного разряда (ДБР).

В нашей работе показано, что методы корректного и надёжного экологического контроля остаточного содержания продуктов очистки как воздуха, так и воды с помощью ДБР метрологически не полностью обоснованы. В частности, установлено, что контроль над степенью удаления СПАВ из воды (за процессом очистки с использованием в ДБР, в общем случае) нельзя осуществлять только каким-либо одним аналитическим методом. В то же время было определено, что для реализации контроля эффективности удаления формальдегида из воздуха с помощью ДБР возможно применение реализованных в промышленности фотометрических методов анализа. По нашему мнению, трудности измерений остаточных концентраций удаляемых загрязнителей и продуктов их деструкции (озона, в частности) связаны с тем, что реактивы, используемые для определения концентраций указанных продуктов неустойчивы в присутствии активных долгоживущих частиц, генерируемых в ДБР.

**ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ ЭЛЕМЕНТОВ
С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЕРМАНЕНТНЫХ МОДИФИКАТОРОВ
НА КАРБОНИЗОВАННОЙ ОСНОВЕ**

**Бурылин М.Ю., Велигодский И.М., Романовский К.А.,
Мифтахудинова А.Р.**

*Кубанский государственный университет 350040, г. Краснодар,
ул. Ставропольская 149, e-mail: burylin@chem.kubsu.ru*

В современном атомно-абсорбционном анализе с электротермической атомизацией (ЭТААС) широкое применение получили перманентные модификаторы, проявляющие модифицирующее действие на протяжении всего срока службы графитовой печи. Среди них хорошо зарекомендовали себя смеси тугоплавких карбидов (Zr, W и др.) с металлами платиновой группы (Ir, Rh).

В рамках развития концепции атомно-абсорбционного анализа с атомизацией элементов в графитовой печи (ГП) в присутствии подавляющих количеств карбонизованной матрицы разработана и апробирована группа перманентных модификаторов (Zr-Ir и W-Ir) на основе активированного угля. Исследована микроструктура таких композиций, приготовленных непосредственно в графитовой печи. Оптимизированы режимы синтеза модификаторов. Исследованы термические характеристики модификаторов, их термостабилизирующее действие по отношению к анализам и эффективность подавления матричных влияний. С применением методов кинетики и термодинамики изучены процессы трансформации компонентов модификаторов на стадии синтеза и взаимодействия с ними определяемых элементов в ходе отработки температурной программы электротермического атомизатора при их определении.

Установлена высокая эффективность концентрирования арсина в ГП и корректность последующего атомно-абсорбционного определения мышьяка с использованием новых сорбентов-модификаторов. Разработана и апробирована методика определения мышьяка в поверхностных природных водах методом ЭТААС по данной схеме концентрирования и атомизации элемента. Пределы обнаружения элемента составили 5 и 7 нг/л (для W-I и Zr-Ir сорбентов-модификаторов на карбонизованной основе соответственно).

Работа проведена при финансовой поддержке Фонда Фундаментальных исследований; гранты № 09-03-96520-р_юг_a; № 10-03-00269.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛЛАГЕНА И α -АЛАНИНА

Ветрова О.Ю., Петрова Ю.Ю., Долгушина О.С.

*Сургутский государственный университет,
628412, г. Сургут, пр.Ленина 1, email: cats0886@yandex.ru*

Каталитические методы анализа отличаются высокой чувствительностью определения как металлов-катализаторов, так и органических соединений, влияющих на их каталитическую активность.

Коллаген – фибриллярный белок соединительной и костной ткани, сухожилий, хрящей, обладающий свойствами стимулировать фибриллообразование и регенерацию повреждённых тканей. Широкое применение коллагена в медицинской и фармацевтической практике обуславливает необходимость совершенствования способов его определения в биологических объектах и с целью аналитического контроля фармацевтической продукции. Нами был выявлен активирующий эффект коллагена в реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина персульфатом аммония на уровне концентраций $10^{-8} - 10^{-7}$ М, катализируемой медью(II) в растворе. В оптимизированных условиях разработана методика определения коллагена в диапазоне концентраций $5,0 \cdot 10^{-15} - 5,0 \cdot 10^{-11}$ М ($c_n 5,0 \cdot 10^{-15}$ М, $s_r 0,02$; $c_{\min} 2,3 \cdot 10^{-15}$ М), отличающаяся высокой чувствительностью, воспроизводимостью и простотой аппаратного оформления. Среди неорганических веществ наибольшее мешающее влияние оказывают Fe(II) и Co(II), а среди органических – витамин Е, ионол, α -аминокислоты (аланин и гистидин). Проведено определение коллагена каталитическим методом в креме «Вао».

Большинство α -аминокислот обладают широким спектром биологической активности. Весьма перспективна разработка сорбционно-каталитического метода определения α -аминокислот в сочетании с их предварительным разделением методом ТСХ. С этой целью ведутся исследования, в которых в качестве индикаторной используют известную реакцию восстановления железа(III) тиосульфатом натрия, катализируемую медью(II). Выявлен ингибирующий эффект α -аланина и оптимизированы условия проведения реакции на пластинах для ТСХ «Сорбфил». Получена градуировочная зависимость для определения концентрации α -аланина в широком диапазоне $5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$ М. Однако, селективность предложенной методики низкая, так как другие α -аминокислоты мешают определению $1 \cdot 10^{-3}$ М α -аланина на уровне концентраций $1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-6}$ М.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ МОНОЛИТНЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК В АНАЛИЗЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Викторова Е.Н., Королев А.А., Курганов А.А., Орехов В.А.

Учреждение Академии наук России Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Определение молекулярно-массового распределения полимеров является одной из основных задач жидкостной хроматографии. Для оптимизации решения этой задачи мы использовали монолитные капиллярные колонки с сорбентом, основанным на дивинилбензоле.

Монолитные колонки, полученные непосредственно в капиллярных трубках, используются сравнительно недавно. Они характеризуются макропористой структурой, образующейся в процессе полимеризации мономерной смеси, содержащей определенные количества инертных разбавителей (порогенов). Для получения необходимых характеристик монолитной колонки, необходимо оптимизировать выбор используемых порогенов. Зависимость эффективности монолитных колонок от используемых порогенов определяли с помощью модифицированного уравнения ВанДеемтера, которое устанавливает зависимость между высотой теоретической тарелки и линейной скоростью подвижной фазы.

В работе использовали порогены различного молекулярного веса и строения, в частности, спирты C_7 - C_{12} , толуол и мезителен. В качестве стандартов для молекулярно-вещного распределения использовали бензол и образцы полистирола с М.в. 500 и 20 000 000.

ВНЕДРЕНИЕ ВЭЖХ/МС С ОРБИТАЛЬНОЙ ИОННОЙ ЛОВУШКОЙ В ДОПИНГОВЫЙ КОНТРОЛЬ КАК ОСНОВНОГО МЕТОДА СКРИНИНГА

Вирус Э.Д., Соболевский Т.Г., Родченков Г.М.

ФГУП Антидопинговый Центр,

105005, Россия, Москва, Елизаветинский, 10, e-mail: virus@dopingcontrol.ru

В последнее время в список запрещённых веществ Всемирного Антидопингового Агентства было включено большое количество препаратов, принадлежащих различным классам химических соединений. Наша конечная цель была разработка эффективной скрининговой процедуры для анаболических стероидов, β_2 -агонистов, селективных модуляторов андрогенных рецепторов (SARMs), веществ с антиэстрогенной активностью, диуретиков, стимуляторов, β -блокаторов и каннабиноидов. Долгое время, газовая хроматография–масс-спектрометрия (ГХ–МС) активно использовалась в допинговом контроле. Тем не менее, необходимая стадия дериватизации для определения термолabileльных и полярных веществ осложняет применение метода ГХ–МС для всеобъемлющего скрининга и увеличивает число отдельных аналитических процедур.

На практике, благодаря отсутствию стадии дериватизации, ВЭЖХ–МС является самым приемлемым методом для новых запрещенных веществ. Сегодня, существующие подходы с применением ВЭЖХ–МС в антидопинговых лабораториях основаны, главным образом, на использовании ВЭЖХ–МС/МС. В этих системах, известные препараты или их метаболиты определяют в режиме регистрации селективных реакций для достижения приемлемой чувствительности. Однако данный подход число детектируемых соединений в один анализ. Для решения этой проблемы недавно нами был использовать ВЭЖХ–МС с орбитальной ионной ловушкой в условиях химической ионизации и столкновительной диссоциации для скрининга веществ с антиэстрогенной активностью, β_2 -агонистов, экзогенных анаболических стероидов, и других анаболических препаратов. В представленной работе мы значительно данную методологию с точки зрения чувствительности.

В докладе будут представлены полное описание подхода и его валидация для анаболических стероидов, β_2 -агонистов, веществ с антиэстрогенной активностью, диуретиков, стимуляторов, β -блокаторов и каннабиноидов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке WADA (грант № 09A11GR)

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО АЛЮМО-КРЕМНИЕВОГО ФЛОКУЛЯНТА-КОАГУЛЯНТА

Волкова М.А.,^а Недугов А.Н.,^б Кайсин А.В.,^б Корнеева М.В.^а

^аПермский Государственный университет, ^бЕстественнонаучный институт
ПГУ. 614990, Пермь, ул. Букирева, 15. E-mail: margo@psu.ru

Получение чистой воды является важной экологической проблемой. В технологии водоочистки и водоподготовки широко используются реагентные методы. Коагулянты и флокулянты с давних пор применялись при подготовке воды для хозяйственно-питьевых нужд, очистке сточных и ливневых вод. Большой практический интерес представляют алюмосиликатные флокулянты – коагулянты (АСФК). Перспективность АСФК сравнительно с другими композитами определяется его универсальностью и высокой эффективностью при решении различных задач. В настоящее время используется сернокислотный раствор алюмосиликатного флокулянта – коагулянта, полученного из нефелиновых хвостов. Однако, сернокислотный раствор АСФК имеет ограниченный срок его использования (в течение нескольких суток раствор флокулянта-коагулянта превращается в гель и теряет свои свойства).

Поэтому актуальным является поиск новых реагентов подобного типа. Нами разработан новый способ получения флокулянта-коагулянта из нефелина¹. Обработку нефелинового концентрата ведут концентрированной серной кислотой при соотношении компонентов, обеспечивающих получение 20–30 % водного раствора флокулянта-коагулянта. Обезвоживание концентрированного водного раствора флокулянта-коагулянта до получения сухого продукта ведут упариванием под вакуумом при температуре ниже точки кипения воды. Алюмокремниевый флокулянт-коагулянт (АКФК), выделенный по разработанной нами методике, представляет собой белое вещество в гранулах, растворимое в воде, что позволяет применять АКФК, как в порошкообразном состоянии, так и в виде раствора с определенной концентрацией. Модифицированный АКФК обладает эффективными очищающими свойствами в отношении различных типов загрязняющих веществ: взвешенных частиц, ионов тяжелых металлов, анионов, нефтепродуктов и др. Наиболее эффективная доза АКФК составляет 0,5 – 1,0 г/л или 30,0–60, 0 мг/л в пересчете на Al_2O_3 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Способ получения алюмокремниевого флокулянта – коагулянта и способ очистки с его помощью воды: пат. 2388693 РФ / Кудрявцев П.Г., Недугов А.Н., Рябов В.А., Волкова М.А., Кайсин А.В., Коротаев И.М., Коркин А.М.; заявл.28.07.08, опубл. 10.05.10 Бюл. №13.

ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ В ВАКУУМНОЙ УФ-ОБЛАСТИ

Вячеславов А.В.,^{а,б} Мосичев В.И.^б

^аФГУП «ЦНИИ конструкционных материалов «Прометей»,
191015, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, 49, e-mail: classik632@yahoo.com

^бСанкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

На примере фосфора исследованы возможности и особенности определения его малых содержаний в различных промышленных и природных объектах (стали легированные и высоколегированные, ферросплавы, сплавы на основе никеля, меди и др., вода сточная, природная, донные отложения, почвы) с использованием в качестве аналитических спектральных линий, расположенных в вакуумной УФ-области спектра ($\lambda < 200$ нм.). Эксперименты выполнены с использованием автоклавной микроволновой системы «Speedwave four» (Berghof Products, Германия) для минерализации проб и ИСП-ОЭС «Optima 7300 DV» (Perkin Elmer Corporation, США).

В результате изучения структуры спектров в области вакуумного ультрафиолета, потенциальных спектральных помех от типичных сопутствующих компонентов для наблюдаемых там аналитических спектральных линий, оптимизации условий автоклавной подготовки проб к анализу, возбуждения и регистрации спектров (мощность ВЧ-генератора, расход газа, способ наблюдения свечения плазмы, регистрации и длительность интегрирования аналитических сигналов, а также выбор внутреннего стандарта и способа учета поправки «холостого опыта») разработана унифицированная методика анализа содержания фосфора в указанных выше объектах, основанная на калибровке используемых приборов с помощью простых водных растворов фосфора, аттестованных по процедуре приготовления. Методика обладает следующими основными метрологическими характеристиками: диапазон определяемых концентраций – от 0,001 до 10 % масс.; предел обнаружения фосфора – $1 \cdot 10^{-4}$ % масс.; относительное стандартное отклонение, характеризующее прецизионность измерений – 1-5 %.

Обсуждаются способы улучшения метрологических характеристик предлагаемой методики, а также возможности определения малых содержаний других элементов, существенно влияющих на служебные характеристики металлов и сплавов или представляющих интерес для экологического мониторинга, по спектральным линиям, расположенным в вакуумной УФ-области (S, V, Te, Sn, Al и др.).

ОЦЕНКА ФАЗОВОГО СОСТАВА НАНОСТРУКТУРНЫХ БИНАРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ

Габдурахманова Э.М., Глызина Т.С., Горчаков Э.В., Колпакова Н.А.

*ГОУ ВПО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, e-mail: inosine@yandex.ru*

Вопросы фазового состава электролитических осадков являются предметом интереса в методе инверсионной вольтамперометрии, так как введение посторонних металлов в осадок часто изменяет поляризационные характеристики электроокисления индивидуальных компонентов сплава. Оценка фазового состава образующихся бинарных электролитических осадков методами рентгенофазового анализа, электронографией затруднена из-за малого количества образующегося на электроде вещества.

Целью данной работы было разработать методику оценки фазового составов электролитических осадков на основе платины и палладия.

Замечено, что потенциал анодного пика селективного электроокисления электроотрицательного компонента из сплавов на основе благородных металлов пропорционален мольной доле компонента сплава.

Установлено, что смещение потенциала анодного пика селективного электроокисления электроотрицательного компонента из твердого раствора или ИМС может быть описано соотношением:

$$\Delta E_{na} = E_{na} - E_{na}^{cm} = \frac{RT}{zF} \ln X_i - \frac{(1 - X_i)^2}{zF} \varepsilon_{cm}$$

где E_{na} – потенциал анодного пика электроотрицательного компонента в чистой фазе; E_{na}^{cm} – потенциал анодного пика при его селективном электроокислении из сплава; ε_{cm} – интегральная теплота смешения компонентов при образовании твердого раствора или ИМС; X_i – мольная доля электроотрицательного компонента в сплаве. Теплоты смешения при сплавообразовании рассчитывались нами с помощью корреляционного уравнения Полинга

Исследованы и проведена оценка фазового состава бинарных электролитических осадков платины со ртутью, висмутом и индием, а также бинарных осадков палладия с золотом. Установлено, что в системах платина-ртуть и платина-висмут электролитические осадки состоят из ИМС, описанных фазовыми диаграммами. В системе платина-индий на электроде формируется только ИМС состава In_2Pt . В системе палладий-золото электролитический осадок состоит из твердых растворов переменного состава.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТАХ ПИРОЛИЗА И ЭКСТРАКТАХ ИЗ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ РУД

Галицкий А.А., Митькин В.Н.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3; e-mail mit@niic.nsc.ru*

Выполнен обзор более 200 статей по анализу благородных металлов – Au, Ag и металлов платиновой группы (МПП) в горных породах, содержащих углеродистое вещество (УВ), в т.ч. в черных сланцах (ЧС). Показано, что главные нерешенные задачи этого раздела аналитической химии МПП связаны с отсутствием данных о формах их присутствия в УВ-породах и характера их распределения между вмещающей минеральной матрицей и компонентами УВ, а также с проблемой определения летучих форм МПП.

Из-за отсутствия надежных геостандартов на МПП в УВ-объектах нами были созданы схемы адекватной гомогенизации и усреднения проб, а также методы вскрытия с применением KBrF_4 , полного анализа всех фаз, возникающих в пробоподготовке и подведением материальных балансов.

Изучено свыше 300 проб УВ-содержащих ЧС-руд 6 ЧС-месторождений РФ, образцы бурых углей, технологические материалы двух ЗИФ и отходы обогащения кимберлитов. Показано, что вскрытие УВ-содержащих проб с применением пробирной плавки или O-содержащих окислителей, в т.ч. обжига в O_2 , спекания с Na_2O_2 или с нитратами (схемы ОСТов, НД, РД и МВИ) всегда приводит к потерям МПП. Применение BrF_3 или KBrF_4 в пробоподготовке гарантирует полноту разложения, отсутствие потерь и обеспечивает объективность аналитических данных по Au, Ag и МПП.

Из ЧС-руд и материалов технологий ЗИФ выделены фракции НУВ – нерастворимого УВ и экстрагируемого разными растворителями (C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, i-PrOH и др.) органического вещества (ОВ), битумоиды от пиролиза ЧС в инертной среде, изученные методами ИК и КР, элементного $\text{C}, \text{H}, \text{N}, \text{S}$ – анализа, нейтронно-активационным и атомно-эмиссионным анализом в дуге двухструйного плазматрона с МАЭС-регистрацией, и методом ЭТА ААС. Показано, что летучие продукты пиролиза и экстракты УВ содержат 0.2-6 кг/т Au и 5-160 г/т суммы МПП. Наибольшую емкость по БМ, цветным, редким и рассеянным металлам (до 6 %_{отн.}) имеют НУВ и концентраты ОВ, полученные экстракцией УВ-руд с $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ и C_6H_6 .

Изучено поведение Au, Ag и МПП при обжиге УВ-содержащих пород и технологических материалов ЗИФ в O_2 , их спекании с Na_2O_2 и при пиролизе в инертной среде, с улавливанием продуктов газовой фазы и показано, что при обжиге (или пиролизе) в газовую фазу переходит от 30 до 100 % суммы МПП из ЧС- и УВ-содержащих проб.

НИР выполняли при финансовой поддержке Интеграционного Проекта СО РАН № ИП-29 (2009-2011) и спонсорской помощи ООО «ЦЭТМ» (Москва)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПО АКТИВАЦИОННОМУ АНАЛИЗУ В УЗБЕКИСТАНЕ

Ганиев А.Г.,^a **Тураев Х.Х.**,^b **Касимов Ш.А.**^b

^a*Институт ядерной физики АН РУз, 200214, Ташкент, пос. Улугбек*

^b*Термезский государственный университет,
190111, Термез, ул. Ф.Ходжаева, 43, e-mail: hhturaev@rambler.ru*

В 1956 г при создании атомного реактора в Институте ядерной физики нашей Академии наук, была выдвинута задача – развитие работ по применению атомной энергии в народном хозяйстве, в частности, в области активационного анализа и радиохимии.

Благодаря благоприятным ядерно-физическим характеристикам платиновых металлов, золота, серебра и других мешающих элементов (сечение активации, период полураспада) возможно проведение исследований в сорбционных и экстракционных процессах.

Учитывая вышеуказанное, в лаборатории радиохимических методов активационного анализа были развернуты исследования по созданию и использованию конкретных радиохимических методов нейтронно-активационного анализа разнообразных геологических образцов и чистых материалов, где решены следующие задачи:

– Разработка радиоактивационных методов определения микрограммовых количеств металлов платиновой группы и некоторых сопутствующих им элементов и практически применяемых для количественного анализа конкретных проб;

– Ультрасовременные породы, связанные с минералами и мономинеральными образцами хромита, халькопирита, пирротина и магнетита, различных типов метеоритов и их основной фазой, рудой, продуктами металлургического производства – медных и никелевых концентратов, шламов;

– Разработаны методы определения содержания некоторых микропримесей в осмии, паллади, платине и в других чистых материалах;

– Исследованы экстракции соединений металлов с диалкил- и диарилдитиофосфорными кислотами для нейтронно – активационного определения содержания благородных металлов, а также их практическое применение для количественного анализа конкретных проб – сульфидных минералов, руды и медно – никелевых концентратов;

– Разработаны методы отделения платины от палладия с использованием экстракции их с дитиофосфатами натрия, опробованы и внедрены в промышленность разработанные методы определения содержания благородных металлов в природных объектах.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ ФУНКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ КОЛЛОИДНОГО ОКСИГИДРАТА ЖЕЛЕЗА(III) В ХЛОРИДНЫХ СИСТЕМАХ

Голованов В.И., Иняев И.В.

*Южно-Уральский государственный университет,
454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина 76, e-mail: inivhome@mail.ru*

Ранее¹ при экстракции железа(III) из золя его гидроксида Д2ЭГФК (НХ) в гептане получен органозоль состава $\text{Fe}(\text{OH})_{2,75}\text{X}_{1/6}\text{Cl}_{1/12}$. Очевидно, что состав органозоля во многом определяется составом наночастиц водного золя. Исходя из предположения о сорбционном механизме экстракции¹, можно думать, что при формировании водного

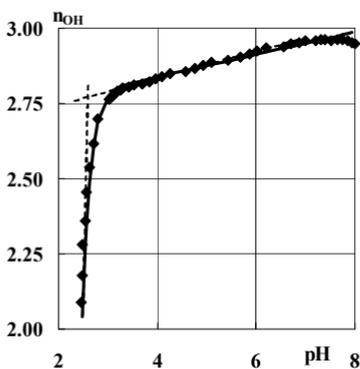


Рисунок. Функция образования при титровании 0,02 М FeCl_3 аммиаком (сплошная линия – расчет)

коллоида на поверхности его частиц возникают ионообменные центры, обладающие суммарной емкостью $x = 1/6 + 1/12 = 0,25$ экв/моль Fe. Целью работы является обоснование данного предположения с использованием метода Бьеррума, основанного на объяснении функции образования, полученной при преобразовании кривых потенциометрического титрования растворов FeCl_3 аммиаком или щелочью. На рисунке показан пример кривых образования. Всего рассмотрено 10 кривых в интервале концентраций железа от $5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Показано, что коллоидообразование можно удовлетворительно объяснить на основе модели, учитывающей произведение растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_{2,75}\text{Cl}_{0,25}$, а также адсорбцию гидроксила по Ланге – Бергу:

$$p_{\text{он}} = \left(1 - \frac{K_h^{-1} [\text{Cl}]^{-x} \cdot 10^{-(3-x)\text{pH}}}{c_{\text{Fe}}} \right) \cdot (3 + x\theta'), \text{ где } \theta' = 2,3f^{-1}\text{pH} - 2,3f^{-1}\text{pH}_0$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Голованов В.И., Иняев И.В., Золотов Ю.А. // Докл. АН СССР. 1989. **308**, 886.

МОЩНОСТЬ КРИТЕРИЯ ПРИ ДИСПЕРСИОННОМ АНАЛИЗЕ В СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Голованов В.И., Темиров С.Н.

Южно-Уральский государственный университет,
454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина 76, e-mail: vigchel@hotmail.ru

Ранее¹, намечены подходы по применению стохастического моделирования в спектрофотометрии. В этом докладе рассмотрим задачу по оценке погрешностей измерения оптической плотности (A), вносимых на стадии приготовления раствора аналита и на стадии измерения его оптической плотности. Декомпозицию погрешностей выполняют по плану однофакторного дисперсионного анализа. Эффективность разложения предложено характеризовать мощностью F -критерия Фишера (W). Под мощностью критерия понимают вероятность ошибки 2-го рода при принятии «0»-гипотезы.

В вычислительном эксперименте исследовано влияние A , размерности матрицы плана, а также вариаций основных влияющих факторов на W , см. пример на рис. 1.

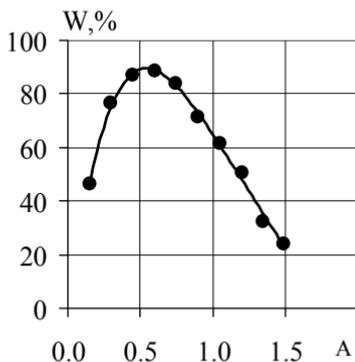


Рис. 1. Мощность критерия, восстановленная по 2000 испытаний в каждой точке

Рассмотрено влияние погрешности аликвотирования, измерений объема колбы и степени пропускания, а также погрешности холостого опыта на оптическую плотность. Показано, что использование при статистических испытаниях приписанных предельных погрешностей измерений позволяет с достаточной надежностью прогнозировать погрешности определения. В докладе приведены примеры прогнозирования в сравнении с экспериментальными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голованов В.И., Данилина Е.И. // Вестник ЮУрГУ. Серия Химия.. 2010. 4, 20.

ЭЛЕКТРОИНДУЦИРОВАННАЯ ТЕРМОЛИНЗОВАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

Горкин П.А.,^а Зуев Б.К.,^а Проскурнин М.А.^б

^а*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской Академии Наук,
119991, Москва, ул. Косыгина, 19, e-mail: pagorkin@mail.ru, zubor@geokhi.ru*

^б*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3*

Термооптическая спектроскопия зарекомендовала себя как высокочувствительный и неразрушающий метод измерения сверхмалых поглощений при анализе широкого круга объектов. Классическим вариантом является использование индуцирующего лазера для получения термооптического элемента. Нами предложено использование электрического тока для генерации термооптического элемента за счёт локального увеличения плотности тока в малом канале непроводящей мембраны, разделяющей две зоны с детектируемой жидкостью.¹

Принципиальная возможность использования электрогенерации для получения термооптического сигнала была показана и получено основное уравнение, связывающее электротермолинзовый сигнал с параметрами экспериментальной ячейки и концентрацией электролита в растворе.² Для растворов различных электролитов (KCl, BaCl₂, HNO₃ и т.д.) в дистиллированной воде получены пределы обнаружения порядка $2\text{--}5 \times 10^{-6}$ М, близкие к электропроводности самой воды. Экспериментальное сравнение чувствительностей двух методов на примере раствора K₂Cr₂O₇ показало, что классический вариант ТЛС чувствительнее лишь в 2 раза.

При помощи математического моделирования методом конечных элементов в предположении термооптического элемента, эквивалентного термолинзе, найдены оптимальные геометрические и физические параметры экспериментальной ячейки.³ Теоретические расчёты влияния побочных процессов показали, что оно не значимо.

Для численного расчёта прохождения лучей через реальный термооптический элемент написано две программы. Первая вычисляет прохождение света через среду со значениями показателей преломления, распределённым по сетке элементов. Вторая аппроксимирует изолинии в полярной системе координат и рассчитывает их влияние на излучение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zuev B.K., Lontsov V.V., Zhirkov A.A. // ICAS 2006. Book of Abstracts. V.2. P.548.
2. Зуев Б.К., Горкин П.А., Проскурнин М.А., Жирков А.А. // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 4. С. 396-402.
3. Gorkin P.A., Proskurnin M.A., Zuev B.K., Zhirkov A.A., Yagov V.V. // Optics Letter. V.34. №5. P. 680-682.

НОВЫЙ ЭКСПРЕССНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ

Горюнова А.Г., Бабкина С.С., Росин И.В.

*Московский государственный открытый университет,
107996, г. Москва, ул. Павла Корчагина, д. 22
alevtina-goryunova@yandex.ru*

Ухудшение экологической обстановки под действием как природных, так и антропогенных факторов оказывает отрицательное воздействие на здоровье населения. Так, например, увеличение концентрации железа в объектах окружающей среды, особенно в воде, и последующее его попадание в организм человека может вызвать мутации ДНК и рост опухолей. Поэтому целью данного исследования является разработка нового экспрессного метода определения содержания железа в природной воде на основе изучения закономерности сезонных и временных колебаний мутности и установки корреляции данного параметра с содержанием железа в воде.

Для этого были изучены месторасположения источников возможного загрязнения. Проведен систематический анализ качества воды Московецкого водоисточника в течение 10 лет. В результате проведенных исследований была выявлена корреляционная зависимость между содержанием железа в воде и мутностью (коэффициент корреляции находится в диапазоне 0,74-0,92). Изменение соотношения $C_{Fe}/\text{мутность}$ от времени довольно хорошо описывается уравнением шестого порядка.

Новый экспрессный метод является простым, быстрым и надежным методом косвенного ежедневного определения (прогнозирования) содержания железа в природной воде. Экспресс-метод позволяет увеличить надежность всей системы контроля качества природных вод, более оперативно устанавливать источник возможного их загрязнения железом, уменьшает расход дорогостоящих реактивов. Все это дает возможность получить положительный экономический эффект.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в пробах природных, питьевых, сточных и технологических вод фотометрическим методом с применением фотометра Spectroquant Nova 60. Федеральное агентство по образованию, «Санкт-Петербургский государственный университет», Научно-исследовательский институт химии.

2. ПНД Ф 14.1:2.4.213-05 «Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений мутности питьевых, природных и сточных вод турбидиметрическим методом по каолину и по формазину» Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору Москва 2005 г.

3. ГОСТ Р 52769-2007 «Вода. Методы определения цветности» Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии Москва 2007 г.

**ПОЛУЧЕНИЕ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ ГИДРОФИЛЬНЫХ
АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДЕ
ДЛЯ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТОДОМ ГХ-ДЭЗ/МС****Груздев И.В.,^а Кузиванов И.М.,^б Филиппова М.В.,^б Кондратенко Б.М.^а**

^а*Институт биологии Коми научного центра УрО РАН,
167982 Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28,
e-mail: gruzdev@ib.komisc.ru*

^б*Сыктывкарский государственный университет
167005 Сыктывкар, ул. Петрозаводская, 120*

Актуальность исследований в области аналитической химии гидрофильных ароматических соединений, к которым традиционно относят фенолы и анилины, обусловлена тем, что эти соединения являются одними из самых распространенных и токсичных органических соединений загрязняющих воздух, воду и почву.

В естественных условиях фенолы и анилины образуются в процессе биохимического распада органического вещества почвы. Антропогенные источники – предприятия по производству целлюлозно-бумажной продукции, пестицидов, красителей и фенолформальдегидных смол.

Наибольшее применение при анализе водных сред на содержание фенолов и анилинов находит газохроматографический метод, располагающий высокочувствительными и селективными детекторами. К тому же, высокая реакционная способность этих веществ позволяет получать производные под определенный детектор. Так, высокая чувствительность достигается при получении галогенсодержащих эфирных производных в сочетании с детектором электронного захвата (ДЭЗ), однако их применение осложнено гидролизом как реагентов, так и продуктов дериватизации.

Другой путь получения галогенпроизводных фенолов и анилинов – реакция электрофильного замещения. Аналитический цикл, в этом случае, предполагает получение бром- или йодпроизводных непосредственно в водной фазе, жидкостную экстракцию и последующее их определение методом ГХ-ДЭЗ/МС. Нами установлены оптимальные условия реакции галогенирования, определены экстракционные и газохроматографические характеристики различных галогенпроизводных фенолов и анилинов.

Методика использована для определения хлорфенолов, хлоранилинов, метилфенолов, метиланилинов, нитроанилинов и нитрофенолов в различных водных объектах (питьевые, поверхностные и сточные). Область определяемых концентраций 0.01-10 мкг/дм³, ошибка 10-25 %.

МАТЕРИАЛЫ И ТЕСТ-СИСТЕМЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ И N-СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ

**Дедов А.Г., Перевертайло Н.Г., Омарова Е.О.,
Левченко Д.А., Кузнецова О.В., Кашеева П.Б.**

*Российский Государственный Университет нефти и газа имени И.М. Губкина,
Ленинский проспект 65, Москва В-296, ГСП-1, 119991,
e-mail: genchem@gubkin.ru*

Разработка тест-методов анализа материалов, продукции, объектов окружающей среды является важной аналитической задачей. Особое внимание уделяется созданию тест-средств для определения веществ, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду.

В данной работе решалась задача разработки материалов и тест-систем для определения металлсодержащих и азотсодержащих соединений в углеводородных средах, в частности нефтепродуктах.

Разработаны научные основы для создания тест-методов определения металлов (Fe, Mn, Pb) в углеводородных средах. Показана возможность получения аналитического сигнала при определении металлов в углеводородных средах, в частности нефтепродуктах, на сорбционных материалах без предварительной пробоподготовки.

Разработаны индикаторные тесты на основе силикагелей, алюмогелей, органополимерных композиционных материалов, позволяющие определять металлсодержащие и азотсодержащие соединения в углеводородных средах как отдельно, так и при совместном присутствии.

Проведены исследования полученных сорбционных материалов методом электронной микроскопии.

Разработаны и запатентованы индикаторные порошки, трубки и полоски для определения железа в бензине.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 07-03-12140-офи).

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ТКАНЯХ И ОРГАНАХ МЫШЕЙ

Дементьева О.В.,^а Седых Э.М.,^б Карцева М.Е.,^а
Филиппенко М.А.,^а Банных Л.Н.,^б Рудой В.М.^а

^а*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский просп. 31*

^б*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19*

Исследование динамики распределения и селективного накопления наноразмерных частиц (НЧ) в тканях и органах живых организмов является новой и очень актуальной аналитической задачей. Такая информация необходима как при использовании НЧ для диагностики и терапии разных заболеваний (поскольку с ее помощью можно определить оптимальные дозу и время воздействия на пораженный орган), так и при оценке их потенциальной токсичности.

Целью работы является создание методик определения элементов фармакокинетики композитных НЧ (КНЧ) с диэлектрическим или магнитным ядром и оболочкой из Au или Ag, являющихся эффективными термосенсибилизаторами лазерной гипертермии опухолей.

Основные результаты работы заключаются в следующем.

Разработаны и успешно реализованы атомно-абсорбционные методики (пламенный и электротермический варианты) определения Au и Ag, присутствующих в пробах в виде КНЧ SiO₂-ядро/Ag-оболочка и FeOОН-ядро/Au-оболочка. Оптимизирован способ минерализации исследуемых проб с количественным переводом Ag и Au в анализируемый раствор.

Впервые получена количественная информация о динамике перераспределения КНЧ обоих типов, конъюгированных с тиолированным полиэтиленгликолем, между тканями и органами мышей-опухолонесителей после их внутривенного введения в виде гидрозоля. Установлено, что такие конъюгаты характеризуются достаточно длительным пребыванием в кровотоке и способны к селективному накоплению в опухоли. В то же время на примере конъюгатов полиэтиленгликоля и КНЧ со структурой SiO₂-ядро/Ag-оболочка показано, что примерно за 9 месяцев такие частицы практически полностью выводятся из организма.

Авторы благодарят Р.И. Якубовскую и А.А. Панкратова (МНИОИ им. П.А. Герцена) за проведение экспериментов с животными.

Работа выполнена в рамках НТП «Разработка и практическое освоение в здравоохранении новых методов и средств профилактики, диагностики и лечения онкологических, инфекционных и других опасных заболеваний».

ЛОКАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛОВ LiNbO_3 , LiTaO_3 МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ (ЛА МС ИСП)

Дрогобужская С.В., Щербина О.Б.

*Учреждение Российской Академии наук Институт химии и технологии
редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН,
Апатиты, Академгородок, 26 а, Drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru*

Создание легированных кристаллов ниобата и танталата лития диктует необходимость проведения локального анализа с целью изучения распределения легирующих или собственных элементов по объему кристалла в осевом и радиальном направлении, а также изучения распределения элементов на границах доменов сегнетоэлектриков. Метод, позволяющий выполнить данный анализ – ЛА МС ИСП. Установка для анализа представляет собой масс-спектрометр ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer) и испаритель UP-266 MACRO (New Wave Research) с Nd:YAG лазером (длина волны 266 нм).

В зависимости от поставленной задачи анализ проводили в определенной зоне диаметром 100 мкм с регистрацией суммарного сигнала (с шагом 100 мкм) или послойное испарение образца в точке 750 мкм с регистрацией сигнала после каждого испаренного слоя. Точное измерение размеров прожига (диаметр, расстояние и глубину) проводили с применением анализатора изображений Tixomet^R на основе оптического микроскопа Axio Observer и современных программных средств.

Для коррекции дрейфа прибора измерения проводили с внутренним стандартом – ^{132}Xe или ^{13}C и ^{180}Ta , величина RSD составила от 0,5 до 4 %, что сопоставимо с анализом растворов.

Нами рассмотрено изменение соотношения Gd:Nb с целью изучения внедрения Gd в поверхностный слой модифицированного монокристалла LiNbO_3 (глубина пораженной зоны составила 21,7 мкм, при толщине испаряемого слоя, в среднем, 430 нм). В кристаллах LiNbO_3 , легированных эрбием, вариации распределения Li, Nb и Er на пластине позволили объяснить формирование в кристалле полос роста от периферии к центру кристалла, и, получив достоверные сведения о характере изменения концентрации Er и собственных элементов на границах полос роста, на их основе сделать предположения о механизмах вхождения легирующей примеси в кристалл. Послойный анализ LiTaO_3 , обработанного в парах лития по технологии VTE (vapor transport equilibration), позволил обнаружить возникновение слоев толщиной от десятков до сотен микрон с различным фазовым составом и стехиометрией и предположить механизм вхождения лития в кристалл при VTE.

ЛА МС ИСП можно считать достаточно надежным инструментом для реализации данной задачи.

АВТОМАТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ БИОСУБСТРАТОВ НА СОДЕРЖАНИЕ КАЛЬЦИЯ И ЦИНКА МЕТОДОМ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Дубова Н.М., Слепченко Г.Б., Черемпей Е.Г., Десятов В.А.

*Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»
634050, г. Томск, пр. Ленина 30. e-mail: microlab@tpu.ru*

Кальций – макроэлемент, играющий важную роль в функционировании мышечной ткани, нервной системы, кожи и костной ткани. Цинк также играет важную роль в здоровье человека и дефицит его может приводить к анемии, аллергическим заболеваниям и др. Поэтому, оценка содержания этих микроэлементов в биосубстратах (волосы, моча и др.) составляет одну из актуальных задач современной медицины. Для решения данной задачи нами использован один из электрохимических методов – амперометрическое титрование.

В работе использована реакция осаждения цинка и кальция ферроцианидом калия с последующей регистрацией тока окисления ферроцианида при $E=+1,0\text{В}$ на вращающемся графитовом электроде. Кривые амперометрического титрования для цинка регистрировали в 0,01 М ацетате аммония. Амперометрическое определение кальция проводили в водно-спиртовом растворе; объемное соотношение фон: спирт равно 35:65. Соотношение кальция и ферроцианида в осадке, найденное в эквивалентной точке из кривой титрования равно 1:1.

Разработана методика определения цинка и кальция в волосах из одной навески. При разработке методики учитывалось мешающее влияние матрицы пробы на определение цинка и кальция. Для определения этих микроэлементов разработан анализатор кальция. Анализатор имеет следующие преимущества:

Для работы не требуется компьютер, компактность, минимальное участие оператора. В процессе проведения измерений от оператора требуется только внесение добавок по запросу прибора.

Все вычисления производятся автоматически – снижается вероятность искажения измерений из-за «человеческого» фактора. Анализатор готовится для внесения в федеральный реестр средств измерения.

Госбюджетная тема Минобразования: 1.29.09 «Изучение химических процессов, фазообразования и модифицирования в системах с участием наноразмерных дискретных и пленочных структур».

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ПЕСТИЦИДОВ В ВОЛОСАХ

Le Phuoc Cuong, Евгеньев М.И., Евгеньева И.И., Гумеров Ф.М.

*Казанский государственный технологический университет,
420015, Казань, Карл Маркс 68, e-mail: le_p_cuong@mail.ru*

Наиболее масштабным и значительным является загрязнение среды несвойственными ей веществами химической природы [1-3]. В связи с этим актуальна проблема экомониторинга химических элементов и органических пестицидов в окружающей среде и организме человека. Волосы обладают кумулятивными свойствами, и их состав отражает общее состояние здоровья человека [4].

Разработана методика ИСП-АЭС определения 28 химических элементов в волосах вьетнамцев. Извлечение химических элементов из волос проводили 65%-ной азотной кислотой с применением микроволнового излучения и высокого давления speedwave MWS-3+ (Германия).

Реализован сверхкритический флюидный экстракционный (СКФЭ) процесс с использованием диоксида углерода в целях выделения хлорорганических (ХОП) пестицидов из волос вьетнамцев. Проведено исследование зависимости выхода пестицидов от некоторых режимных параметров осуществления СКФЭ-процесс (Р, Т, τ). Предложена методика определения пестицидов с применением методов газожидкостной хроматографии-масс-спектрометрии (ГЖХ-МС). Пределы обнаружения для 20 мг образца волос находятся в диапазоне 0,7-1,3 нг/г, наблюдается хорошая линейность градуировочной зависимости ($r^2 > 0.9825$).

Результаты проведенного исследования могут быть использованы как для оценки загрязненности организма человека стойкими химическими ксенобиотиками, так и для ранней диагностики различных заболеваний путем определения в волосах соединений маркеров заболеваний.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Burger, M. Gochfeld, Arch. Environ. Contam. Toxicol. (1992) 105.
2. Le Phuoc Cuong, M.I. Evgene 'v, Journal of Science and development of Danang city, Vietnam (2010) 23.
3. Satyajit Sengupta, Sumnesh Gupta, Kerry M. Dooley, F. Carl Knopf, J. of Super-critical Fluids 7 (1994) 201.
4. Covaci A., Tutudaki M., Tsatsakis A., Schepens P., Chemosphere 46 (2002) 413.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПЕРРЕНАТ-ИОНОВ АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Евдокимова О.В., Царева О.В., Печищева Н.В., Шуняев К.Ю.

¹Учреждение Российской академии наук Институт металлургии УрО РАН,
Екатеринбург 620016, ул. Амундсена 101;
e-mail: evdokimova_olga_@mail.ru

Микроволновое излучение (МВИ) в последние годы приобретает большую популярность в аналитической практике, особенно перспективно использование МВИ в процессах концентрирования¹.

В данной работе проведено изучение влияния микроволнового излучения на сорбцию перренат-ионов из кислых растворов активированным углем марки БАУ-А. Для более равномерного концентрирования рения гранулы сорбента измельчали на вибромельнице в порошок до размеров частиц менее 50 мкм.

В работе² было предложено облучать растворы с активированным углем ультрафиолетовым облучением, что позволило сократить время сорбции с 60 до 10 минут. Нами установлено, что при использовании МВИ уже после 10 секунд облучения перренат-ионы сорбируются почти полностью (95-99%). Остаточные концентрации рения в растворе после сорбции определяли с помощью АЭС ИСП ($\lambda_{\text{Re}}=227,525$ нм).

По результатам исследований были найдены оптимальные условия сорбционного концентрирования перренат-ионов под действием МВИ: время ($t=10$ сек), мощность ($P=320$ Ватт), также было изучено влияние кислотности на сорбцию.

Активированные угли с сорбируемыми перренат-ионами были использованы для получения градуировочной зависимости для определения рения на рентгено-флуоресцентном спектрометре Quant'x (Thermo). Методика опробована на молибденовых и медно-молибденовых концентратах различного состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кубракова И.В., Мясоедова Г.В., Еремин С.А., Плетнев И.В. и др. Подготовка проб в условиях микроволнового нагрева. Методы и объекты химического анализа, 2006, т. 1, 1, с. 27-34.

2. Колтакова Н.А., Буйновский А.С., Мельникова И.А. Определение рения в золоторудном сырье методом рентгено-флуоресцентного анализа. ЖАХ, 2009, т. 64, 2, с. 160-164.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Урал-М» при финансовой поддержке Президиума УрО РАН (программа 09-П-3-1022).

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБ БЕЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Елизарова И.Р.,^а Баянова Т.Б.^б

^аУРАН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья, КНЦ РАН,
184209, Апатиты, Мурманская обл., Академгородок, 26 а,
e-mail: elizarir@chemy.kolasc.net.ru

^бУРАН Геологический институт КНЦ РАН,
184209, Апатиты, Мурманская обл., ул. Ферсмана, 14

В стандартных образцах диорита, гранита, анортозита (Нанси, Франция, Национальный центр петрографических и геохимических исследований) на квадрупольном масс-спектрометре без предварительного концентрирования и разделения проведено ICP-MS определение редкоземельных элементов (РЗЭ). Воспроизведены аттестованные значения концентраций всех РЗЭ. Подобраны условия проведения анализа и параметры работы масс-спектрометра. С использованием отработанных методических приемов проведен анализ сульфидов: пирита (Penikat, Финляндия) и халькопирита (Талнах, Казахстан). Показано, что содержание суммы РЗЭ в пирите на уровне 3.5 ppm, концентрации легких РЗЭ, включая Sm и Nd, достаточны для определения возраста минерала Sm-Nd методом; в халькопирите – 0.25 ppm [1]. Получены спектры распределения РЗЭ в пирите и халькопирите, рис. 1.

В пирите определено содержание (ppm) некоторых редких элементов и элементов платиновой группы: Re – 0.13 ± 0.01 , Zr – 2.54 ± 0.05 , Ti – 21.89 ± 0.5 , Nb – 0.046 ± 0.006 , Pd – 2.27 ± 0.03 , Pt – 0.37 ± 0.02 , Ru – 2.97 ± 0.03 , Ir – 0.083 ± 0.004 . На примере государственного стандартного образца 2463 (апатит), показано применение спектра распределения РЗЭ минерал/хондрит в аналитических целях при оценке приемлемости результатов анализа.

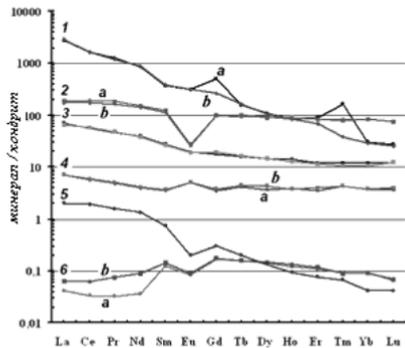


Рис. 1. Отношение минерал / хондрит: 1 – 2463 ГСО 2463 (Россия); 2 – гранит, 3 – диорит, 4 – анортозит (CNRS, Нанси, Франция): а – аттестованное значение, б – результат анализа; 5 – пирит, б – халькопирит: а – [1], б – результат анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов. – М: Наука, 2006. 360с.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 07-05-0956, 08-05-00324, гранта ОФИ-М 09-05-12028, программы Interreg-Tacis K-0193.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ ЦИКЛОАЛКЕНИЛТИОФЕНОВ И 2,2'-БИТИОФЕНОВ ИЗ РАСТВОРОВ НА С₁₆-КРЕМНЕЗЕМЕ**Емельянова Н.С.,^а Курбатова С.В.,^а Сайфутдинов Б.Р.^б**^а*Самарский государственный университет, 443011, Самара, ул. Академика Павлова, 1, e-mail: emelyanova_ns@mail.ru*^б*Самарский государственный технический университет, 443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244*

Полициклические гетарены цепочечного строения, содержащие эндо- и экзоциклические атомы серы и азота, к которым можно отнести производные тиофена и 2,2'-битиофена, находят применение в качестве компонентов жидкокристаллических материалов, обладающих люминофорными свойствами, биологически активных веществ и синтонов в органическом синтезе.¹ Поэтому актуальной является задача полупрепаративного выделения и анализа⁴ сложных смесей этих веществ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

В работе изучены закономерности сорбции впервые синтезированных циклоалкенилзамещенных тиофенов и 2,2'-битиофенов из растворов на С₁₆-кремнеземе. Обсуждено влияние строения их молекул, природы и положения заместителей на сорбцию. С использованием уравнения Ланина – Никитина рассчитаны константы равновесия квазихимических реакций сорбции молекул изученных соединений на границе раздела фаз и их сольватации в растворе. Установлено, что несмотря на хорошую аппроксимирующую способность уравнения Снайдера – Сочевинского его применение к анализу сорбционно-хроматографических данных оказывается малоинформативным, тогда как интерпретация результатов с использованием уравнения Ланина – Никитина позволяет выделить вклады чистой сорбции на границе раздела фаз и сольватации в растворе из эффективной характеристики сорбции циклоалкенилзамещенных тиофенов и 2,2'-битиофенов в условиях ВЭЖХ. На основании анализа полученных результатов сделано предположение о существенной роли структурной самоорганизации в растворе и на образованной гидрофобной поверхностью С₁₆-кремнезема границе раздела фаз в сорбции изученных соединений из растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Емельянова Н.С., Курбатова С.В., Сайфутдинов Б.Р., Юдашкин А.В. // Журн. физ. химии. 2011, 85. В печати.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, проект 02.740.11.0650.

ОПТИЧЕСКИЙ БИОСЕНСОРНЫЙ ЭЛЕМЕНТ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО СТЕКЛА ДЛЯ МИКРОФЛЮИДНЫХ ЧИПОВ

Есикова Н.А.,^а Евстратов А.А.,^а Рудницкая Г.Е.,^а Антропова Т.В.^б

^аУчреждение Российской Академии Наук Институт аналитического приборостроения РАН (ИАП РАН),
190103, Санкт-Петербург, Рижский пр. 26, e-mail: elpis-san@yandex.ru

^бУчреждение Российской Академии Наук Институт химии силикатов РАН
им. И.В. Гребенщикова (ИХС РАН),
199155, Санкт-Петербург, ул. Одоевского 24/2.

Одним из перспективных направлений развития приборостроения является разработка аналитических систем на микрочиповой платформе, в том числе на основе микрофлюидных чипов, обладающих значительными преимуществами перед традиционными аналогами.^{1,2} Создание новых функциональных элементов (например, биосенсорных³) дает возможность получить чипы с принципиально иными характеристиками. Оптические методы детектирования позволяют определять аналит в биологической пробе с высокой чувствительностью. Применение в качестве основы оптического сенсорного элемента пористых структур приводит к повышению чувствительности анализа за счет увеличения активной поверхности. Среди таких структур выгодно выделяются пористые стекла, отличительными особенностями которых являются: развитая поверхностная структура, оптическая прозрачность в широком спектральном диапазоне, физическая и химическая устойчивость, биосовместимость, возможность формирования структуры с необходимой пористостью и размерами пор.

Представлены результаты работ, полученные при создании прототипов оптических биосенсорных элементов на основе различных типов натриевоборосиликатных пористых стекол. Приведена градуировочная зависимость для прототипа микрофлюидного чипа с интегрированным сенсорным элементом при определении инсулина в пробе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pumera M. Electrophoresis 2007, 28, 2113–2124.
2. Bo Xu, Xiaojun Feng, Youzhi Xu, Wei Du, Qingming Luo, Bi-Feng Liu. Analytical and Bioanalytical Chemistry 2009, 394, 1911–1917.
3. A. Evstratov, N. Esikova, G. Rudnitskaja, T. Antropova Porous glasses as sensor elements for microfluidic chips // Optica Applicata, 2010, 40, 2. P. 333-340.

ПОРТАТИВНЫЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ ПРИБОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА (VI) В ВОДАХ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

**Жирков А.А., Зуев Б.К., Погонин В.И.,
Романовская Г.И., Коротков А.С.**

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
119991 Москва, ул. Косыгина, 19, zubor127@yandex.ru*

*Институт океанологии им. П.П. Ширинова РАН
117997 Москва, Нахимовский пр-т, 36, vdomah@gmail.com*

Предложен экспрессный недорогой люминесцентный прибор для проведения массового мониторинга природных, питьевых и сточных вод на содержание урана(VI). Диапазон определяемых концентраций урана (VI) от 1 до 3000 нг/л. Относительное стандартное отклонение измерения в диапазоне концентраций урана (VI) от 10 нг/л до 2 нг/мл не превышает 0,02. Прибор использует принцип временной селекции люминесценции примесей и анализируемого компонента в сочетании с накоплением слабых повторяющихся сигналов при периодическом импульсном возбуждении. В качестве источника возбуждения использована компактная ксеноновая импульсная лампа (5 Вт), работающая с частотой до 400 Гц, и портативный компьютер, обеспечивающий управление, сбор данных и их обработку. Разработанное авторами программное обеспечение обеспечивает анализ в автоматическом режиме и позволяет находить концентрацию урана (VI) в исследуемом растворе методом добавок, проверять правильность методом введено – найдено и рассчитывать метрологические характеристики определения. Данный прибор может быть использован в полевых условиях. Объем пробы необходимой для анализа не превышает 300 мкл. Единичный цикл измерения анализатора составляет 20 с, тогда как общее время анализа не превышает 3–10 мин.

С использованием созданного анализатора проведено определение урана(VI) в речной, ручьевой, озерной, талой воде с большим содержанием биогенных органических веществ и высокоминерализованных водах подземных источников. Найденные концентрации урана(VI) составляют от 0,2 до 5800 нг/мл в зависимости от типа пробы и места ее отбора. Правильность определения подтверждена сопоставлением результатов с полученными независимо при помощи масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, данные находятся в хорошем согласии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Погонин В.И., Романовская Г.И., Зуев Б.К. Заводск. Лаб. Диагностика материалов, 2007, 11, 73.

СОВРЕМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ДЛЯ СОРБЦИИ И ИНДИКАЦИИ ВИРУСОВ ГРИППА

**Исакова А.А.,^а Иванов В.Ф.,^а Трушакова С.В.,^б Райтман О.А.,^а
Иванова М.В.,^б Ванников А.В.,^а Корженевский А.П.^в**

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН
119991, Москва, Ленинский проспект д.31, корп.4 Россия
e-mail: Isakova_Aleks@list.ru

^бИнститут вирусологии им.Д.И.Ивановского Минздравсоцразвития,
123098, Москва, ул. Гамалеи 16, Россия

^вНПО ЗАО «Синта», 220082, г.Минск, а/я 59, Республика Беларусь

В настоящее время одним из приоритетных направлений биохимии является создание новых наноконпозиционных материалов, предназначенных для определения и удаления возбудителей болезни (вирусов). Полианилин (ПАН) и композиты на его основе, являются перспективными материалами для использования в качестве основы при разработке различных диагностических систем для определения вирусов и устройств фильтрации и дезактивации вирусов. В данной работе представлены результаты исследования по взаимодействию вирусов гриппа с ПАН, комплексами ПАН с поли-(2-акриламидо-2-метил-1-пропан-сульфоной кислотой (ПАН/ПАМПСК), детонационными наноалмазами УДА-СП (НПО «Синта», Минск) и их композитами с ПАН. В качестве объекта исследований были взяты эталонные – эпидемический А/Новая Каледония/20/99 и пандемический А/Калифорния/4/09 А(H1N1)v штаммы вируса гриппа. Для изучения взаимодействия вирусов гриппа с ПАН и его наноконпозициями использовали физико-химические (ППР, АСМ, потенциометрия) и вирусологические методы (реакция гемагглютинации), а также метод, описанный в патенте РФ № 2372951¹. Установлено, что концентрированные вирусы активно взаимодействуют с ПАН и наноконпозициями ПАН/УДА-СП, а также наноалмазами УДА-СП. Концентрация вируса (гемагглютинирующий титр) в растворе после сорбции падал от 8 до 500 раз в зависимости от начального титра. Обнаружено, что на композитных пленках ПАи/ПАМПСК активно сорбируются вирусы гриппа и антитела к ним. Показана возможность использования ультратонких пленок ПАН и ПАН/ПАМПСК для селективного определения вирусов гриппа в растворах методом ППР и потенциометрии. Полученные результаты имеют важное практическое значение и открывают широкие перспективы использования ПАи для *in-situ* определения вирусов гриппа, создания сорбентов на основе ПАН и его наноконпозиций для де-контаминации растворов от вирусов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В.Ф., Иванова В.Т., Курочкина Я.Е., Грибкова О.Л. Патент № 237951 РФ, 2007.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента МК-882.2011.3

НАНОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЬЕЗОСЕНСОРАМИ

Калач А.В.

*Институт Государственной противопожарной службы МЧС России,
394052 Воронеж, ул. Краснознаменная, 231; e-mail: a_kalach@mail.ru*

Потребность во внелабораторном оперативном химическом анализе и интерес к нему со стороны аналитиков велик. Это обусловлено необходимостью решения практических задач, выполнение которых невозможно или не имеет смысла из-за изменений в пробе во время транспортировки в условиях стационарной лаборатории. Огромное значение имеет разработка экспрессных методов анализа, позволяющих определять содержание компонента в режиме реального времени без трудоемких операций пробоотбора и пробоподготовки. Существующие стационарные лаборатории не могут обеспечить непрерывности контроля объектов окружающей среды. Решение таких масштабных проблем современной аналитической химии возможно с использованием экспресс-методов, сенсоров и сенсорных систем типа «электронный нос» и «электронный язык». Создание таких систем требует разработки огромного числа разнообразных надежно функционирующих сенсоров. Для направленного дизайна пьезосенсоров был осуществлен комплекс взаимосвязанных задач, связанных с исследованием закономерностей образования и влияния на результаты определений природы, способа получения и состава чувствительных слоев модификаторов и определением микроархитектуры этих систем.

Цель работы – разработка способов поверхностного модифицирования резонаторов и усовершенствование метода пьезокварцевого микровзвешивания, изучение возможностей метода при определении низкомолекулярных углеводов, amino- и нитропроизводных.

Для достижения поставленной цели проведен систематический скрининг влияния природы модификатора и способа его нанесения на морфологию поверхности сенсора. Предложены и адаптированы существующие методические приемы получения пленок сорбентов-модификаторов, обеспечивающие высокую устойчивость и воспроизводимость характеристик пьезосенсоров. Установлены аналитические характеристики определения линейных алканов C_6 – C_{11} , аренов (бензол, толуол, этилбензол), нитроалканов C_1 – C_3 (нитрометан, нитроэтан, 1- и 2-нитропропаны), нитроаренов (нитробензол, *o*- и *m*-нитротолуолы), аминов (анилин, триметиламин) пьезорезонаторами, поверхностно модифицированными с помощью разработанных чувствительных слоев. Показаны особенности создания мультисенсорной системы типа «электронный нос» и впервые предложено ее применение в составе интегрированного комплекса безопасности, обеспечивающего пожарную и экологическую безопасность объектов окружающей среды.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКСИ- И ЭПОКСИПРОИЗВОДНЫХ
АРАХИДОНОВОЙ И ЭЙКОЗОПЕНТАЕНОВОЙ КИСЛОТ**

**Киселев П.А.^а, Бовдей Н.А.^а, Гончарова Л.В.^б
Шварц Д.^в, Шунк В.Х.^в**

^а*Институт биоорганической химии НАН Беларуси,
220141, Минск, ул. Купревича 5/2, Беларусь, <kiselev@iboch.bas-net.by*

^б*ГНУ Центральный ботанический сад НАН Беларуси»,
220012, Минск, ул. Сурганова, 2В, Беларусь*

^в*Центр молекулярной медицины им. М. Дельбрюка,
13125, Берлин, ул. Роберта Ресле, 10, Германия*

Цитохром Р450-зависимое превращение жирных кислот (ЖК) в гидрокси- и эпоксипроизводные относится к одному из важных путей синтеза эффективных биорегуляторов в организме человека и животных. Считается, что изменение уровня экспрессии и распределения ферментов, участвующих в биосинтезе, может оказывать серьезное влияние на тканевый гомеостаз и вносит ощутимый вклад в возникновение ряда патологий. Однако, в целом потенциальная роль биорегуляторов, возникающих при окислении ЖК изоэнзимами цитохрома Р-450, остается невыясненной. Во многом это связано со сложностью анализа оксипроизводных ЖК. Целью настоящей работы стала разработка методов анализа регио- и стереоизомеров оксипроизводных арахидоновой (АК) и эйкозопентаеновой кислот (ЭПК) и характеристика на этой базе физиологической значимости полиморфизма цитохрома Р-4501А1 (Р-4501А1) человека. Окисление ЖК осуществляли с помощью рекомбинантного Р-4501А1. Для анализа использовали ВЭЖХ-систему, снабженную детектором радиоактивности и набором колонок, заполненных сорбентом для нормально-фазной, обращено-фазной и хиральной хроматографии. В соответствии со схемой анализа после обратно-фазной хроматографии фракции, содержащие такие продукты гидроксирования, как 19/20-ОН-АК, 19/20-ОН-ЭПК, а также 16/17/18-ОН-АК, разделяли до индивидуальных соединений с помощью нормально-фазной хроматографии. Для разделения энантиомеров 17,18-эпокси-эйкозатетраеновой кислоты (ЭТК) использовали колонку с хиральной неподвижной фазой. Энантиомеры ЭТК предварительно этерифицировали диазометаном.

На основании проведенных экспериментов сделаны выводы о потенциальной роли точечных мутаций гена Р-4501А1 в риске возникновения и развития патологий, связанных с нарушением биосинтеза эйкозаноидов.

БИАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, МЕДИ, КОБАЛЬТА И ЦИНКА

Кокурин Н.И.

Ивановский госуниверситет,
153025, г.Иваново, ул. Ермака 39, e-mail: niko@ivanovo.ac.ru

В настоящее время метод биамперометрического титрования и применяется в аналитической химии для определения некоторых металлов. Известно, что при титровании в анализируемый раствор вводят 2 индикаторных электрода (Pt) под небольшим постоянным напряжением (0,02ч0,2). Метод достаточно чувствителен ($<10^{-5}$ моль/л), точен (0,01%), прост в аппаратурном отношении и не требует электрода сравнения. Обработка данных титрования часто не требует построения кривой титрования, так как точка эквивалентности (конечная точка титрования) определяется по резкому возрастанию тока, уменьшению тока до нуля или по «min» на V-образной кривой. По этой причине метод называют также методом титрования *до мертвой точки (dead-stop end point), до полной остановки, биамперометрическим титрованием*. Обычно метод биамперометрического титрования применяют при окислительно-восстановительном титровании.

В настоящем сообщении рассмотрена возможность определения Fe(II), Cu(II), Co(II), Zn(II) методом биамперометрического титрования. В работе использовали 2 индикаторных (Pt) электрода, погруженных в ячейку с исследуемым раствором при наложенном на них потенциале $E = 0,2$ В. Перемешивание раствора проводили с помощью магнитной мешалки. Силу тока в процессе титрования фиксировали амперметром с ценой деления 0,125 μ А. Надежность методики отработывали на системе Fe(II) – KMnO_4 , затем исследовали систему Fe(II) – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

При определении Cu(II) использовали метод замещения. Йод (I_2) выделившийся из KI в количестве эквивалента окислительно (Cu^{2+}) оттитровывали раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. При определении Co(II) исследуемый раствор аммиачного комплекса $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ оттитровывали раствором $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. При определении Zn(II) исследуемый раствор ZnSO_4 оттитровывали раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Применение метода биамперометрического титрования позволило существенно (в 2–3 раза) сократить время проведения анализа в практикуме ФХМА по сравнению с другими электрохимическими методами: потенциометрическое титрование системы Fe(II) – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Co(II) – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и амперометрическое титрование системы Zn(II) – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Надежные результаты анализа были получены при замене пары обычных Pt-электродов на Pt-электроды кондуктометрического датчика типа УК – 0,2/1.

ИММУНОХИМИЧЕСКИЙ ТЕСТ-МЕТОД ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКСИНОВ

Коптель А.В., Горячева И.Ю.

*Саратовский Государственный университет,
410012, Саратов, ул. Астраханская 83, koptelav@mail.ru*

Одна из важнейших групп токсинов природного происхождения – микотоксины; их производят плесневые грибки. Представителями микотоксинов являются токсины Т-2 и НТ-2, обладающие цитотоксичными, канцерогенными, мутагенными и иммунодепрессивными свойствами.

Нами разработан способ определения этих токсинов в образцах пшеницы иммунохимическим тест-методом на уровне 0,1 мг/кг. Тест основан на использовании полиэтиленовых фритов с адсорбированными специфическими антителами. Экстракт пшеницы пропускали через фритт; если токсины в пробе есть, они связывались с специфическими антителами. Далее к фриту добавляли раствор конъюгата (НТ-2 токсин с пероксидазой хрена), который связывался со свободными антителами. Завершающим этапом было добавление субстрата, окраска которого изменялась в присутствии конъюгата.

Оптическую плотность развивающейся окраски определяли фотометрически с помощью ридера Senova. Градуировочная зависимость концентрации Т-2 и НТ-2 токсинов от интенсивности окраски имеет S-образный вид, характерный для всех конкурентных методов.

Разработанный иммунохимический тест позволяет анализировать большое количество образцов в короткое время (время анализа 6-ти образцов – 30 мин) с целью подтверждения наличия или отсутствия Т-2 и НТ-2 токсинов в объекте. Экспрессность выполнения, высокая специфичность антител, точность, возможность проведения эксперимента вне лабораторных условий – все эти критерии могут способствовать внедрению иммунохимического теста определения Т-2 и НТ-2 токсинов в практику.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 11-03-93963 ЮАРа.

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ С МЕМБРАНАМИ
НА ОСНОВЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ
ТРИЭТАНОЛАММОНИО – КЛОЗО – ДОДЕКАБОРАТА
ТЕТРАДЕЦИЛАММОНИЯ**

**Копытин А.В.,^а Жижин К.Ю.,^а Урусов Ю.И.,^б
Жуков А.Ф.,^б Кузнецов Н.Т.^а**

^а *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, e-mail:ionix@igic.ras.ru*

^б *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., д.9*

Предложены полимерные композиции на основе высокомолекулярной ионной жидкости ($T_{пл} < 0$ °С) – триэтиламмонио–клозо–додекабората тетрадециламмония (ТКДТ) в качестве ионофора в мембранах потенциометрических сенсоров (ионоселективных электродов) для определения ионов $[B_{12}H_{11}N(C_2H_5)_3]$. Установлены пластифицирующие свойства ТКДТ по отношению к поливинилхлориду (ПВХ) и их совместимость в любых весовых соотношениях.

Рассмотрены два типа полимерных мембранных композиций: **(I)** классическая – поливинилхлорид (ПВХ) – жидкий ионит (раствор ТКДТ в о – нитрофенилоктиловом эфире) и **(II)** ПВХ – ТКДТ (ионофор-пластификатор).

Предложены оптимальные составы мембран для электродов обоих типов и измерены их основные электроаналитические параметры: селективность, влияние рН, диапазон линейного отклика, воспроизводимость и стабильность потенциала. Дан сравнительный анализ электроаналитических параметров потенциометрических сенсоров с мембранами обоих типов.

Установлен следующий ряд селективности для потенциометрических сенсоров на основе солей тетрадециламмония для клозо – боратных анионов: $[B_{12}H_{11}N(C_2H_5)_3]^- > [B_{10}Cl_{10}]^{2-} > [B_{12}H_{12}]^{2-} > [B_{10}H_{10}]^{2-}$.

Показаны преимущества электродов второго типа по сравнению с традиционными (I) с точки зрения их предела обнаружения. При этом измеренный предел обнаружения для электродов (II) составил $4 \cdot 10^{-7}$ М. Показана возможность определения анионов $[B_{12}H_{11}N(C_2H_5)_3]^-$ методом потенциометрического титрования с индикаторными электродами разных типов.

ЭКСТРАКЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ АЦЕТОНСОДЕРЖАЩИМИ СМЕСЯМИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Коренман Я.И., Санникова Н.Ю., Суханов П.Т.

*Воронежская государственная технологическая академия
394036 Воронеж, пр. Революции, 19, korenman@vgtia.vrn.ru*

Для извлечения органических соединений широко применяется экстракция смесями растворителей (двойные и тройные смеси). Образующиеся малоустойчивые молекулярные комплексы растворителей характеризуются повышенной растворяющей способностью по сравнению с индивидуальными экстрагентами.

Изучена экстракция некоторых сульфазокрасителей гидрофильными растворителями и их смесями из водных растворов в присутствии сульфата аммония. Экстракция красителей смесями изобутиловый спирт (н.бутиловый спирт, этилацетат) – ацетон описывается S-образными кривыми. Коэффициенты распределения возрастают с содержанием ацетона в смеси.

Экстракция бинарными смесями гидрофильных растворителей на основе ацетона (второй компонент – 1,4-диоксан, изопропиловый и н.пропиловый спирты) сопровождается синергетическим эффектом. Например, для экстракционных систем ацетон – 1,4-диоксан максимумы на соответствующих синергетических кривых достигаются при соотношении объемов растворителей 0,9 : 0,1 мол.доли, для смеси ацетон – изопропиловый спирт – 0,7 : 0,3 мол.доли.

Синергизм количественно оценивали коэффициентами синергетности (K_s). Наиболее высокие коэффициенты K_s характерны для изолялярной смеси ацетон – изопропиловый спирт. При этом более гидрофобные красители извлекаются значительно полнее, чем наименее гидрофобные.

В экстракционных системах, для которых характерен синергизм, предположено образование в экстракте смешанных сольватов $K_r A_m B_n$, где А и В – компоненты смеси растворителей, K_r – гидратированная молекула красителя, r, m, n – коэффициенты. Образующиеся в экстракционных системах ацетон – 1,4-диоксан комплексы красителей с растворителями характеризуются сложным составом и более высокими константами образования по сравнению с системой ацетон – изопропиловый (н.пропиловый) спирт, что свидетельствует о преимущественно сольватном механизме распределения.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (г/к № П2264 от 13.11.2009).

ЭКСТРАКЦИЯ СУЛЬФОАЗОКРАСИТЕЛЕЙ ПОЛИМЕРАМИ ПОЛИ-N-ВИНИЛАМИДНОГО РЯДА – ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИЗЕ

Коренман Я.И., Санникова Н.Ю., Суханов П.Т.

*Воронежская государственная технологическая академия
394036 Воронеж, пр. Революции, 19, korenman@vgta.vrn.ru*

Применение водорастворимых полимеров в качестве экстрагентов значительно расширяет возможности жидкостной экстракции. Они нетоксичны, нелетучи, характеризуются повышенной комплексообразующей способностью по отношению ко многим биологически активным веществам. Полимеры успешно применяются для извлечения из водных растворов гидратированных комплексов металлов, антоциановых красителей, аминокислот и витаминов («зеленая экстракция»).

Изучена экстракция сульфазокрасителей E102, E124 и E122 из растворов сульфатов аммония (или натрия) поли-N-винилкапролактамом (ПВК) и поли-N-винилпирролидоном (ПВП) с различной молекулярной массой. Установлено, что при экстракции из растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ степень извлечения красителей в несколько раз выше по сравнению с системами, содержащими Na_2SO_4 . Это объясняется тем, что вода в фазе, содержащей сульфат аммония, практически полностью переходит в сольватные сферы иона аммония, ионы натрия гидратируются в меньшей степени, поэтому системы с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ более эффективны.

С увеличением молекулярной массы полимера степень извлечения красителей возрастает в 1,5–2 раза. Экстракция красителей наиболее полно протекает из водно-солевых растворов сульфата аммония с применением в качестве экстрагента растворов ПВК-29000 ($C = 1$ мас. %) и ПВП-10000 ($C = 2$ мас. %), при этом степень извлечения красителей достигает 98–99 %.

Экстракция красителей полимерами обусловлена образованием комплексных соединений за счет «сетки» водородных связей из поляризованных молекул воды в виде цепеподобных «мостиков»-ассоциатов между ОН-группой распределяемых соединений и карбонильными группами полимера.

Водорастворимые полимеры поли-N-виниламидного ряда применены для концентрирования красителей при анализе безалкогольных напитков (лимонады, холодные чаи). Концентраты красителей растворяли в минимальном объеме воды, фотометрически (КФК-2МП, $l = 1$ см, $\lambda_{E102} = 400$ нм, $\lambda_{E122, E124} = 490$ нм) устанавливали содержание красителей в напитке.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.» (г/к № П2264 от 13.11.2009).

ИЗУЧЕНИЕ НАКОПЛЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ ВОЛЬФРАМА В ОРГАНАХ КРЫС МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

**Кряжков И.И., Волченкова В.А., Казенас Е.К.,
Цветков Ю.В., Самохин А.В., Фомина А.А.,
Андреева Н.А., Литвинова И.С.**

*Учреждение Российской академии наук Институт металлургии
и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Москва, Россия, Ленинский пр., 49, e-mail: kazenass@ultra.imet.ac.ru*

Ввиду развития нанотехнологий возникает очень важная проблема – влияние наноматериалов на живые организмы. Характер воздействия наноматериалов и нанопорошков на человека и другие живые организмы практически не изучен.¹ Поэтому исследование этого воздействия является одним из приоритетных направлений науки.

Количественно исследовано распределение нанопорошков вольфрама в органах крыс (лёгкие, печень, почки, сердце, мозг, селезёнка, гонады) с использованием метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП).

Нанопорошки вольфрама размером 15 нм, 60 нм и 1,2 мкм синтезированы плазмохимическим методом в ИМЕТ РАН.

Исследования проводились на спектрометре фирмы Жобен Ивон Хориба (Франция-Япония), модель «УЛЬТИМА 2». Для растворения образцов использовали микроволновую печь MARS 5. Разработаны методики растворения органов и определения в них вольфрама методом АЭС с ИСП без предварительного отделения основы. Это позволило экспрессно проводить анализ образцов и определять в них W, начиная от $n \cdot 10^{-5}\%$. Получены данные по распределению нанопорошков вольфрама в органах крыс. Установлено, что наибольшее количество вольфрама накапливается в лёгких и печени. Степень накопления и сроки выведения нанопорошков зависят от размера частиц. Чем меньше размер частиц, тем больше они накапливаются в органах и тем хуже выводятся из организма. Частицы размером 1,2 мкм полностью выводятся за 6 месяцев, а частицы размером 15 нм сохраняются в органах более 1 года.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков Ю.В., Баранов В.И., Казенас Е.К., Волченкова В.А., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Благовещенский Ю.В., Герцен П.А., Кряжков И.И., Коровкина Н.Ф. Перспективные материалы 2008, 4, с.52.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ грант 3701.

ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ(III). ПРИРОДА РЕАГЕНТА И ПРЕОДОЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ ИНЕРТНОСТИ

Кузнецов В.В., Бородулин С.С.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9, e-mail: kuzn@muctr.ru*

Определение алюминия в водах – актуальная задача аналитической химии, при решении которой необходимо сочетание высоких чувствительности и производительности используемого метода. Токсичность алюминия связана с многообразием химических форм алюминия в биосфере, его миграционной способностью в почвенной и водной средах. Она проявляется в его негативном влиянии на обмен веществ, в особенности минеральный, на функцию нервной системы, в способности действовать непосредственно на клетки вплоть до появления симптомов болезни Альцгеймера¹. Необходимость в определении элемента в большом количестве проб связана с широким распространением элемента, с его применением в технологии и в пищевой промышленности. Это стимулирует развитие автоматизированных методов его определения, в частности, проточно-инжекционного со спектрофотометрической регистрацией сигнала, однако такие работы малочисленны².

Существенным препятствием при определении алюминия ПИА является состояние ионов элемента в растворах и кинетическая инертность его аква-ионов, влияние которой необходимо значительно ослабить. Исследована возможность преодоления кинетической инертности Al(III) за счет использования органических спектрофотометрических реагентов различной природы – пирокатехинового фиолетового, эриохромцианина R, реагентов–азосоединений. Сравнительное изучение реагентов показало, что наибольшая степень протекания реакции в проточных условиях – до ~ 80% – достигается при использовании эриохромцианина R, что можно связать со спецификой хелатирующего центра реагента, исследованной методами квантовой химии.

Использование эриохромцианина R при pH~5,4–5,7 позволяет определять до 0,03 мкг Al(III)/мл ($n=5$, 3s). Уравнение градуировочной зависимости

$$c(\text{Al}) = -1,61 + 176,1 \cdot A$$

характеризуется малой дисперсией адекватности и высоким коэффициентом корреляции $r=0,99$. Производительность способа 200 проб/час.

ЛИТЕРАТУРА

1. Passero S., et al. J Neurol Neurosurg Psychiatry 2006,77,1403.

2. Bi S.-p., et al. Fresenius' J. Anal. Chem., 2001, 370, 984.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 11-03-00340.

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК
В ПОЛЕ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ ДЛЯ КАПИЛЛЯРНОЙ
ЭЛЕКТРОХРОМАТОГРАФИИ**

**Курочкин В.Е.,^а Борисова С.В.,^а Бессонова Е.А.,^а Тимербаяев А.Р.,^б
Стовпяга А.В.,^в Шмыков А.Ю.^а**

^а *Институт аналитического приборостроения Российской Академии Наук,
190103, Санкт-Петербург, Рижский проспект, 26,
e-mail: shmykov.alexey@gmail.com*

^б *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской Академии Наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 19*

^в *Санкт-Петербургский государственный университет
информационных технологий, механики и оптики,
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., д.49*

Получение полых капиллярных колонок (ПКК) и исследование их физико-химических и аналитических свойств представляет одно из наиболее перспективных направлений в капиллярной электрохроматографии (КЭХ). Селективность и скорость разделения веществ в КЭХ зависят, в первую очередь, от свойств неподвижной фазы. Однако существующие методы пока не позволяют получать ПКК с высокой степенью однородности слоя неподвижной фазы на внутренней стенке капилляра и его равномерной толщиной по всей длине колонки.

С целью получения более совершенных ПКК предложен способ синтеза полимерного слоя в кварцевом капилляре под воздействием центробежных сил. На экспериментальной установке, предназначенной для равномерного осаждения полимерных глобул на внутренней поверхности капилляра в центробежном поле, продемонстрирована возможность получения ПКК с равномерным заполнением сорбентом от 10 до 50% объема капилляра. Сравнение ПКК, полученных при полимеризации в гравитационном или центробежном поле, показало преимущество использования поля вращения в терминах воспроизводимости толщины и равномерности рельефа пористого слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 09-03-00368).

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ (IV) И РОДИЯ (III) В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Кутубаева К.Р., Щеглова Н.В., Волкова Г.В.

*Сибирский Федеральный Университет,
660041, Красноярск, пр.Свободный 79,
e-mail: as-ras@mail.ru, nat42315274@yandex.ru,
chem_dec@lan.krasu.ru*

Платиновые металлы, соединения и материалы на их основе сочетают в себе уникальные физические и химические свойства, благодаря чему играют важную роль в разных отраслях промышленности.¹ Россия входит в тройку лидеров по производству платиновых металлов, которые образуют валютный фонд государства.

Современный уровень развития науки и техники выдвигает задачу определения малых количеств веществ во все более сложных объектах. Наряду с другими методами при анализе следовых количеств широко применяются электрохимические инверсионные методы, поскольку при относительно простом аппаратурном оформлении они приводят к хорошо воспроизводимым и правильным результатам.

Определение микроколичеств родия и платины в продуктах аффинажного производства труднорешаемая задача.² С аналогичной проблемой мы сталкиваемся и при анализе отработанных платинородиевых катализаторов. Настоящая работа посвящена исследованию возможности прямого вольтамперометрического определения родия и платины из растворов их хлоридных и нитритных комплексов.

В работе исследовалась возможность определения платины (IV) и родия (III) с использованием различных фоновых электролитов: 2М HCl, 1М H₂SO₄, концентрированной муравьиной кислоты на компьютеризированном приборе вольтамперометрическом анализаторе ТА – 4 ООО «НПП ТОМЪАНАЛИТ».

Показана возможность применения углеродсодержащего электрода для определения родия и платины в одной и той же пробе.

Изучено мешающее влияние ионов серебра (I), палладия (II) и золота (I).

ЛИТЕРАТУРА

1. Буслаева Т.М. Платиновые металлы и их роль в современном обществе. Соросовский образовательный журнал, 1999, №11, с. 45-49.

2. Волкова Г.В., Щеглова Н.В. Вольтамперометрическое определение родия (III) и иридия (III, IV) в различных средах. Симпозиум «Теория и практика электроаналитической химии», 2010, Томск.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА В ПЕЧАХ ПРОДОЛЬНОГО И ПОПЕРЕЧНОГО НАГРЕВА ПРИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ СВИНЦА В БИОСРЕДАХ

Мазняк Н.В.^а, Морозова А.П.^б, Лосев В.Н.^а

^аНаучно – исследовательский инженерный центр «Кристалл»,

^бСибирский Федеральный университет,
660041, Красноярск, пр. Свободный, 79, e-mail: NMaznyak@sfu-kras.ru

На модельных растворах и биомедицинских образцах проведены кинетические исследования процессов формирования аналитического сигнала при зеэмановской электротермической атомизации свинца на спектрометрах Solaar M6 с продольным и AAnalyst 600 с поперечным нагревом графитовой печи (THGA) и интегрированной платформой Львова (STPF).

В качестве кинетических параметров рассмотрены: время начала выхода, время достижения максимума, полное время выхода, время затухания и скорость нарастания аналитического сигнала (отн.ед./с).

В идентичных аналитических условиях пирографитовые печи имеют линейный диапазон градуировочной функции до 40 мкг/л. При этом коэффициент чувствительности в печах продольного нагрева в 2 раза выше, а воспроизводимость кинетических характеристик в 2-15 раз хуже. Возможно, это обусловлено неравномерностью распределения температуры по длине печи и наличием эффекта «памяти» при числе импульсов атомизации более 100. Для образцов со сложной биологической матрицей в THGA аналитический сигнал развивается во времени на 15-20% быстрее, что свидетельствует о лучшей изотермичности аналитической зоны и малой диффузии атомных паров. Скорость нарастания аналитического сигнала связана с эффективностью атомизации аналита и определяет форму сигнала абсорбции: чем ниже скорость, тем более «размыт» профиль сигнала. Оптимальные кинетические и температурные параметры позволили получить сигнал абсорбции правильной гауссовой формы. Полученные результаты дают ценную информацию при разработке и интерпретации программ нагрева печи при определении легколетучих элементов.

МЕТОДЫ ВСКРЫТИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

**Мансурова Е.Р., Волчёнкова В.А., Григорович К.В.,
Казенас Е.К., Кряжков И.И.**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 49, e-mail: katrina.ssh@gmail.com*

Для выполнения элементного анализа методами ИСП-МС, АЭС с ИСП или ААС, необходимо переведение анализируемых образцов в раствор. Растворение пробы является наиболее трудоемкой операцией и зачастую является главным источником ошибок. Изучаемые материалы на основе циркония, гафния, титана, тантала, ниобия, ванадия, молибдена, вольфрама являются достаточно сложными объектами исследования как из-за трудностей переведения образцов в раствор, так и получения устойчивых растворов высоких концентраций легко гидролизующихся матричных элементов, в особенности Ta, Nb, Zr, Hf, Ti, W. В работе представлены способы удержания матричных и определяемых примесных элементов в растворе (кислоты различной концентрации, комплексоны).

Перечисление всех известных методов разложения проб анализируемых материалов, часто определяемых не только конкретным объектом, но и способом его дальнейшего анализа – задача чрезвычайно большая. Поэтому целью данной работы является ознакомление с некоторыми наиболее интересными методиками вскрытия образцов, проводимыми в Институте металлургии и материаловедения РАН при определении примесных компонентов – от 10^{-4} до n %. Представлены схемы проведения анализа как с применением закрытых систем: микроволновая печь Mars 5, СВЧ минерализатор Минотавр (Россия), так и классических способов растворения в открытых сосудах. Для растворения проб обычно использовали смесь фтороводородной и азотной кислот. В случае трудно вскрываемых образцов: прокаленных оксидов металлов, природных соединений, новых функциональных материалов, в том числе, керамических, синтезируемых в лабораториях Института металлургии и материаловедения – применяли метод мокрого сплавления (нагревание образцов в смеси H_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$). Показано, что при использовании сплавления с оксидами и солями щелочных металлов ухудшаются пределы обнаружения примесных элементов.

**ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ
В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТОВ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ
СИСТЕМ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ
ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Мартыч Ю. Н.,^а Поликарпов Н. А.,^б Карцова Л. А.^а

^аСанкт-Петербургский Государственный Университет (химический факультет),
198504, Петродворец, Университетский проезд 26,
e-mail: yulia1988-09@mail.ru

^бLeibniz Institute of Polymer Research Dresden,
Hohe Straße 6, 01069 Dresden, Germany

Водорастворимые *core-shell* полимеры на основе функционализованного мальтозой сверхразветвленного полиэтиленimina (PEI-Mal) характеризуются устойчивой мицеллоподобной структурой, что делает возможным их применение в качестве модификаторов подвижной и неподвижной фаз в высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ) при разделении аналитов гидрофобной и гидрофильной природы.

На модельных системах водо- (В₁, В₂, В₆, В₁₂, С) и жирорастворимых витаминов (А, Е, D, К) проведена серия экспериментов с использованием в качестве компонентов подвижной и неподвижной фаз PEI-Mal (M_w полиэтиленimina 3600 и 9600 Да, степень замещения мальтозой 90, 36 и 16%), β-циклодекстрина, анионного (ДДСН) и катионного (ЦТАБ) детергентов.

Получены сравнительные оценочные характеристики влияния модификаторов на хроматографические параметры витаминов (пределы обнаружения, эффективность, селективность разделения). Установлено, что импрегнирование поверхности ТСХ-пластин различными модификаторами приводит к значительному изменению факторов удерживания аналитов по сравнению с немодифицированным силикагелем, изменением селективности разделения, а в случае дендритных полимеров – росту эффективности и снижению пределов обнаружения аналитов.

Изучено влияние рН элюента, концентрации модификатора, степени функционализации дендритных полимеров мальтозой на процессы комплексообразования с определяемыми аналитами.

Работа выполнялась на аппаратуре для ТСХ с видеоденситометрическим детектированием (254 нм, 356 нм) (ООО «ИМИД», г. Краснодар).

Работа поддержана грантом РФФИ номер 11-03-91331_а.

НОВЫЕ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ БИОСЕНСОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКОТОКСИНОВ И АНТИДЕПРЕССАНТОВ

**Медянцева Э.П., Варламова Р.М., Волоцкая Д.А.,
Сахапова Г.Р., Тарасова Е.Ю., Садриева Л. И.,
Брусницын Д.И., Май Тхи Тхань Х., Будников Г.К.**

*Казанский (Приволжский) федеральный университет
420012, Казань, ул. Кремлевская, 18, e-mail: Elvina.Medyantseva@ksu.ru*

Амперометрические биосенсоры все чаще используются для решения аналитических задач, связанных с высокочувствительным и селективным определением биологически активных веществ в сложных матрицах, благодаря экспрессности, простоте выполнения определений, в том числе, и для первичного скрининга больших партий продукции. Предложены новые амперометрические биосенсоры на основе планарных печатных графитовых электродов с поверхностью, модифицированной нанотрубками, медиаторами (Берлинской лазурью, гексацианоферратом никеля), иммобилизованными ферментами – L-цистеиндесульфгидразой, моноаминоксидазой, щелочной фосфатазой.

Установлено, что в присутствии афлатоксина В1 и охратоксина А наблюдается изменение (уменьшение или увеличение) величины аналитического сигнала, т.е. афлатоксин В1 и охратоксин А проявляют свойства эффекторов данных ферментов. Линейная зависимость между величиной тока и концентрацией микотоксинов наблюдается в области концентраций $1 \times 10^{-5(-6)} - 5 \times 10^{-8(-9)}$ моль/л. Максимальная степень ингибирования изменяется от 72 ± 1 до $89 \pm 1\%$. Впервые установлено, что для охратоксина А на L-цистеиндесульфгидразном биосенсоре наблюдается активирующий эффект.

Показана возможность определения широкого круга антидепрессантов (имипрамин, адеметионин, карбамазепин) и соединений сходного с ними терапевтического действия (феназепам) моноаминоксидазными и L-цистеиндесульфгидразными электродами в области концентраций $1 \times 10^{(-3 \div -5)}$ $1 \times 10^{(-7 \div -8)}$ моль/л. Найдены конкретные пары субстрат (биогенный амин) – лекарственное вещество, позволяющие наиболее эффективно определять лекарственные препараты. Оценено мешающее влияние соединений сходного строения с антидепрессантами.

Содержание афлатоксина В1 в ядрах арахиса может составлять 0.05–0.07 мг/кг (ПДК 0.005 мг/кг), содержание охратоксина А в образцах гречневой крупы возможно в интервале 0.014–0.018 мг/кг ($n \times 10^{-7}$ моль/л). Показана возможность определения остаточных количеств антидепрессантов в моче человека.

ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛДРИНА В ЖИДКИХ СРЕДАХ С ПОМОЩЬЮ ПЬЕЗОКВАРЦЕВОГО ИММУНОСЕНСОРА

Мелихова Е.В., Нартова Ю.В., Ермолаева Т.Н.

*Липецкий государственный технический университет,
398000, г. Липецк, ул. Московская, 30, e-mail: ermolaeva@stu.lipetsk.ru*

Хлорорганический пестицид – алдрин относится к стойким органическим загрязнителям (СОЗ) и запрещен для применения в сельском хозяйстве, вследствие высокой токсичности. Однако до настоящего времени следовые концентрации алдрина присутствуют в объектах окружающей среды.

Разработана методика определения алдрина с помощью пьезокварцевого иммуносенсора, включающая предварительное экстракционное концентрирование токсиканта гидрофильным растворителем. Формирование рецепторного слоя пьезокварцевого сенсора осуществляли путем закрепления на силанизированной поверхности золотого электрода через глутаровый альдегид конъюгатов пестицида с молекулами бычьего сывороточного альбумина. Определение алдрина проводили в конкурентном формате. В качестве аналитического сигнала пьезокварцевого иммуносенсора использовали изменение частоты колебаний при образовании гетерогенного иммунокомплекса антиген-антитело. Для оптимизации пробоподготовки изучено влияние природы и концентрации органического растворителя (ацетонитрил, диметилформамид, тетрагидрофуран) и высаливателя (NaH_2PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2CO_3) на эффективность извлечения пестицида. Установлены количественные характеристики экстракции алдрина. Оценено влияние природы органического растворителя на иммуноаффинное взаимодействие антиген-антитело, рассчитаны константы аффинности иммунореагентов в присутствии органических растворителей. Показано влияние степени разбавления органического концентрата фосфатным буферным раствором на аналитический сигнал пьезокварцевого иммуносенсора.

Градуировочный график для определения алдрина линеен в диапазоне концентраций 0,1–1,0 мкг/мл, предел обнаружения составляет 0,02 мкг/мл. Правильность определения пестицида подтверждена методом «введено-найдено». Применение экстракционной системы диметилформамид- K_2CO_3 - H_2O позволило снизить предел обнаружения алдрина в 4 раза.

Сенсор апробирован при определении алдрина в красном вине (производство республики Молдова). Установлено содержание алдрина $0,51 \pm 0,05$ мкг/мл.

СКРИНИНГОВАЯ ДИАГНОСТИКА ГИНЕКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ МАССИВА ПЬЕЗОСЕНСОРОВ

Мишина А.А.,^а Кучменко Т.А.,^а Матвеева Н.А.^б,
Тюркин И.А.,^б Битюкова В.В.^б

^аВоронежская государственная технологическая академия,
394036, Воронеж, пр-т Революции 19; E-mail: an-mishina@yandex.ru

^бВоронежская государственная медицинская академия им. Н.Н. Бурденко,
394036, Воронеж, ул. Студенческая 10

Основным недостатком традиционных методов диагностики гинекологических заболеваний является их продолжительность, поэтому одной из актуальных задач является создание аналитических систем, позволяющих быстро, с высокой степенью чувствительности и специфичности получить диагностическую информацию. В настоящее время одним из возможных способов решения этой задачи является разработка мультисенсорных систем с разнохарактерными химическими, биологическими, физическими измерительными элементами для высокочувствительного анализа сложных газовых смесей.

Цель исследования: разработать способ скрининговой диагностики гинекологических заболеваний, связанных с инфекциями или нарушением гормонального фона, по результатам анализа равновесной газовой фазы (РГФ) над биожидкостями с использованием мультисенсорной системы «МАГ-8» с методологией «электронный нос».

В качестве объектов исследования изучены пробы цервикальной слизи и крови пациенток в широком возрастном диапазоне как здоровых, так и с различными заболеваниями и их сочетаниями (кандидоз, гарднереллез, хламидиоз, уреа-, микоплазмоз; гиперплазия эндометрия, миома матки). Пробы параллельно анализировали стандартными методами (ПЦР, мазок на флору, ИФА, гистероскопия, УЗИ, гормональные исследования). В соответствии с полученными результатами проводилась предварительная классификация биопроб на 2 группы: «условно здоровые» и «больные».

Для обучения «МАГ-8» с 8-ю разнохарактерными покрытиями на пьезосенсорах построены 2 модели регрессий на главные компоненты с методом проверки их адекватности тестовым набором. Установлено, что оптимальным для предсказания являются модели с 4-мя и 2-мя главными компонентами (проверочная дисперсия 88 % и 69 %) для инфекционных и гормональных заболеваний соответственно. Правильность предложенного способа анализа с использованием регрессионных моделей составила 70 % при анализе РГФ над кровью и 95 % – над цервикальной слизью.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» 2009-2011, г/к № П2264 от 13.11.2009; «Инновации России» (подпрограмма «СТАРТ-10») г/к 7641P/10429 от 26.02.2010.

АНАЛИЗАТОР НЕПТУНИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ С СУБПИКОГРАММОВЫМ ПРЕДЕЛОМ ОБНАРУЖЕНИЯ

Могилевский А.Н., Фабелинский Ю.И., Лавринович Е.А.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской Академии Наук,
119991, Москва, ул. Косыгина, 19, e-mail: mogilevs@geokhi.ru*

Определение следовых содержаний нептуния в природных объектах является важной и одновременно очень сложной задачей. Один из наиболее эффективных инструментальных методов определения следовых количеств долгоживущих изотопов актинидов – измерение интенсивности люминесценции активированных ими кристаллофосфоров. В сообщении приводится описание и результаты испытаний разработанного в ГЕОХИ люминесцентного анализатора нептуния нового поколения типа ЛФФ-5.

Анализатор построен по схеме специализированного фотометра с интерференционным фильтром, выделяющим излучение люминесценции нептуния в ИК области. Возбуждение люминесценции производится УФ-светодиодом. Такое решение значительно упростило оптическую схему анализатора. Светодиод излучает на длине волны 365 нм импульсы длительностью 5 мс и частотой повторения 100 имп/с. Возбуждающее излучение направляется в оптическую кювету с активированным нептунием кристаллофосфором.

Излучение люминесценции воспринимается высокочувствительным фотоприемником на основе ИК-фотодиода InGaAs со встроенным усилителем и термоэлектрическим охлаждением. Сигнал эквивалентный шуму составляет для фотодиода $1,3 \cdot 10^{-13}$ Вт/Гц^{1/2}. Система регистрации анализатора усиливает сигнал люминесценции (обычная величина сигнала – единицы мкВ), селективно детектирует его и затем усредняет цифровым интегратором. Как показали испытания шумов разработанного анализатора практически полностью определяются шумами фотоприемника (ИК-фотодиода).

Предел обнаружения анализатора при определении следовых содержаний нептуния в синтетической природной воде по результатам испытаний составил $3 \cdot 10^{-13}$ г нептуния в оптической кювете (объем пробы 0,1 мл, длительность измерения 70 с). Этот результат значительно ниже, чем у ранее разработанных в ГЕОХИ анализаторов нептуния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 8 Президиума РАН.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Мусина Н.С.,^{а,б} Жмаева Е.В.,^а Марютина Т.А.^{а,б}

^а ООО «Объединенный центр исследований и разработок»,
1193333 Москва, Ленинский пр. 55/1, стр.2, musinanatalya@gmail.com

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

Исследование тяжелых нефтяных остатков сопряжено с большими трудностями, обусловленными сложностью состава и строения их компонентов.

На сегодняшний день одними из наиболее информативных и широко используемых методов анализа тяжелых нефтяных остатков являются ИК-Фурье спектроскопия, ЯМР, ЭПР.

В настоящей работе авторами предложен и апробирован новый подход к определению компонентного состава тяжелых нефтяных остатков, включающий стадию предварительной пробоподготовки без термического разложения образца и последующей качественной идентификации компонентного состава с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) и тонкослойной хроматографии. На стадии пробоподготовки использовали метод адсорбционной экстракции, с применением аппарата Сокслета (экстракция за счет ускоренного растворения) и шейкера.

Для определения группового состава тяжелых нефтяных остатков были выбраны оптимальные параметры работы аналитической системы для тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором модели «Iatroscan МК-6s». Подобран оптимальный состав подвижной фазы, представляющий собой смесь *n*-гептана с толуолом и дихлорметана с метанолом в определенных соотношениях, зависящих от физико-химических свойств тяжелых нефтяных остатков. Выбранные условия позволяют добиться эффективного разделения компонентов в тяжелых нефтяных остатках. Данная методика позволяет идентифицировать и полуколичественно определить содержание в тяжелых нефтяных остатках асфальтены, полярные смолы, насыщенные углеводороды и три группы ароматических углеводородов (моно-, ди- и поли-).

Полученная информация о составе тяжелых нефтяных остатков различных процессов нефтепереработки позволит отыскать рациональные пути их дальнейшей переработки и перевести их из разряда отходов в сырье для производства.

ПРИМЕНЕНИЕ АЗОСОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПИРОГАЛЛОЛА ПРИ АНАЛИЗЕ СЛОЖНЫХ ОБЪЕКТОВ

Нагиев Х.Д., Алиева Р.А., Кулиева Ф.В.,
Гюллярли У.А., Чырагов Ф.М.

*Бакинский государственный университет,
г. Баку, Азербайджан, xalil-71@rambler.ru*

Спектрофотометрическим методом исследовано комплексообразование азосоединений на основе пирогаллола с ионами $Al(III)$, $Ga(III)$, $In(III)$, $Sn(II)$, $Ti(IV)$, $Zr(IV)$, $Hf(IV)$, $Nb(V)$, $Ta(V)$, $Mo(VI)$ и $W(VI)$ в присутствии и в отсутствии различных классов аминов и поверхностно-активных веществ. Установлены оптимальные условия образования и состав однородно- и разнолигандных комплексов, вычислены основные спектрофотометрические характеристики, определены их константы устойчивости и электропроводимости методом кондуктометрического титрования. Проведенные исследования показали, что большинство химико-аналитических характеристик разнолигандных комплексов зависит не только от природы ионов металлов и лигандов, также зависит от константы устойчивости ассоциатов, образующихся между азосоединениями и третьими компонентами. Установлено, что с повышением константы устойчивости ассоциатов увеличиваются константы устойчивости и контрастности реакция образования разнолигандных комплексов, уменьшаются удельная электропроводимости и изменение свободной энергии Гиббса реакции их образования. Также установлены корреляции между смещением оптимальной среды образования (pH_{opt}) и константы устойчивости разнолигандных комплексов.

Исследования также показали, что азосоединения, имеющие гидрофильные свойства, по сравнению другими азосоединениями имеют большую склонность к образованию разнолигандных комплексов, являющихся аналитически более ценными. Изученные азосоединения более склонны к образованию разнолигандных комплексов с ионами металлов, находящихся в растворе в виде оксионов (MoO_2^{2+} , WO_2^{2+} , NbO^{3+} , TaO^{3+}) и р-элементов (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+}) в присутствии поверхностно-активных веществ, а с остальными ионами металлов (Sn^{2+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+}) в присутствии аминов. По результатам исследования вывели заключения о выборе третьего компонента.

Разработаны ряд методик для определения указанных металлов в сложных природных и промышленных объектах. Предложенные методики апробированы при анализе сплавов на медной, цинковой и алюминиевой основе, почв, питьевого, морского и промысловой воды, вулканических породах, морского песка и пиритсодержащем кварцевом диорите.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕСАЛАЗИНА В МОЧЕ ЧЕЛОВЕКА

**Нгуен З.Ч., Мингазетдинов И.Ф., Юсупова Л.М.,
Исмаилова Р.Н., Сопин В.Ф., Гармонов С.Ю.**

*Казанский государственный технологический университет,
420015, Казань, ул. К.Маркса, 68, e-mail: serggar@mail.ru*

Одним из путей метаболизма лекарственных средств (ЛС) являются генетически детерминированные процессы ацетилирования при участии фермента N-ацетилтрансферазы печени [1]. Путем N-ацетилирования происходит биотрансформация ЛС, содержащих аминные функциональные группы и у человека при этом сформированы фенотипы быстрого и медленного метаболизма [2]. В качестве тест-маркера интенсивности этого процесса нами предложен лекарственный препарат месалазин (5-аминосалициловая кислота).

Найдены и обоснованы рабочие условия высокочувствительного и избирательного определения месалазина в моче методами ВЭЖХ и спектрофотометрии. В качестве спектрохимического реагента при определении месалазина в моче использован 7-хлор-4,6-динитробензофуроксан. Оптимизированы способы пробоподготовки мочи при высокопроизводительных определениях тест-препарата, а также разработан способ косвенного определения активности N-ацетилтрансферазы гепатоцитов на основе фармакокинетических параметров месалазина при его экскреции с мочой.

Установление количества выводимого месалазина в процентах от вводимой дозы позволяет судить о фенотипе ацетилирования обследуемых. При этом уровень выводимого неизменным месалазина для быстрых и медленных ацетиляторов различается в два раза. Разработанную методику в дальнейшем можно использовать в клинической практике для определения фенотипа ацетилирования пациентов при использовании месалазина в качестве тест-препарата процессов ацетилирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кукес В.Г., Грачев С.В., Сычев Д.А., Раменская Г.В.* Метаболизм лекарственных средств. Научные основы персонализированной медицины. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008.
2. *Гармонов С.Ю., Евгеньев М.И., Зыкова И.Е.* Аналитические методы исследования генетического полиморфизма организма человека, в кн. «Проблемы аналитической химии. Т.11. Химический анализ в медицинской диагностике». – М.: Наука, 2010. С. 21-65.

ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗЕАРАЛЕНОНА, ОХРАТОКСИНА А И АФЛАТОКСИНОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Никешина Т.Б., Амелин В.Г., Третьяков А.В.

*Федеральный центр охраны здоровья животных (ФГУ «ВНИИЗЖ»),
600901, Россия, г. Владимир, мкр. Юрьевец, e-mail: nikeshina@arria.ru*

Микотоксины являются вторичными метаболитами микроскопических плесневых грибов. Ввиду достаточно широкой распространенности плесени в местах хранения продуктов питания и кормов опасность загрязнения продовольствия метаболитами высока. Микробные токсины проявляют токсический эффект в очень малых концентрациях и способны быстро диффундировать в глубину продуктов.

Известно около 120 микотоксинов, которые выделены из более чем 250 видов плесневых грибов. Наиболее часто встречаются афлатоксины, охратоксины, трихотеценовые микотоксины и зеараленон.

Цель настоящей работы – модификация имеющихся методик высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) при исследовании микотоксинов.

Для совместного определения афлатоксинов, зеараленона и охратоксина А, содержащихся в одних и тех же продуктах, нами предложено использовать на стадии очистки экстракта с помощью силикагеля следующие смеси растворителей:

- толуол-ацетон (9,5:0,5) – элюат используют для определения зеараленона;
- толуол-уксусная кислота (9:1) – элюат используют для определения охратоксина А;
- хлороформ-ацетон (8:2) – элюат используют для определения афлатоксинов.

Идентификацию и количественное определение микотоксинов проводили методом ВЭЖХ на хроматографической системе Flexar (PerkinElmer) с флуориметрическим детектированием при длине волны возбуждения – 340 нм, регистрации – 450 нм.

Условия хроматографического разделения: колонка Waters PAK C18, 5 μm , 4,6x250 мм; подвижная фаза – ацетонитрил-вода в объемном соотношении 50:50, скорость потока 1 мл/мин, объем вводимой пробы 10 мкл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schuster R., Marx G., Rothaupt M. Analysis of Mycotoxins by HPLC with Automated Confirmation by Spectral Library, Application note.
2. Krška R., Welzig E., Boudra H. Animal Feed Science and Technology, 2007, 137, 241-264.

**РАЗРАБОТКА И ОПТИМИЗАЦИЯ РАБОЧИХ ПАРАМЕТРОВ
ЧИП-АНАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
НЕЙРОТРАНСМИТТЕРОВ И АНТИОКСИДАНТОВ
ПОЛИФЕНОЛЬНОГО ТИПА В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ
МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА
С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ**

Николаев А.В.,^а Суханов В.Л.,^б Филлимонов В.В.,^б Карцова Л.А.^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. д.7-9.
e-mail: kartsova@gmail.com

^бФТИ им. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26.

Одним из наиболее быстро развивающихся направлений в современной аналитической химии является разработка микрофлюидных аналитических систем, в которых все стадии химического анализа (*ввод пробы, реакция, разделение, детектирование*) проводятся на одном и том же устройстве – микрофлюидном чип-анализаторе (МФЧА).

Капиллярный электрофорез (КЭ) в чип-формате с электрохимическим детектированием получил достаточно широкое распространение за рубежом, однако в нашей стране изучен крайне мало.

Данное исследование посвящено разработке и оптимизации условий работы конкретной микроаналитической системы – МФЧА для КЭ с электрохимическим детектированием.

Оптимизированы условия изготовления полимерной части чипа, конфигурация электрохимического детектора (*off-channel* с использованием платинового разъединительного электрода), материал электродов – золото, что обусловлено высокой инертностью этого металла и простотой нанесения на стеклянную часть чипа. Показано, что оптимальное расстояние между измерительным и рабочим электродами составляет 50 мкм, рабочим и разделительным – 150 мкм. Для оценки мощности, рассеиваемой в сепарационном канале при подаче разделительного потенциала, проводили измерение тока и на основании полученных результатов подбирали оптимальное разделяющее напряжение и состав буфера (разделяющее напряжение 800 В, боратный буфер, рН 10.8).

Воспроизводимость ЭОП (электроосмотического потока) в оптимизированных условиях составила 3-5%. В качестве маркера использовали 3%-ный раствор ДМСО.

Оценка работоспособности системы проводилась на стандартных растворах (1мг/л) соединений, содержащих электроактивные группы: двухатомных фенолов и антиоксидантов полифенольного типа; катехоламинов (*адреналин, норадреналин, дофамин*) – диагностических маркерах многих заболеваний центральной нервной системы.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЭКОЛОГО- И ТЕХНОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА

Новикова Е.А., Платонов И.А., Никитченко Н.В., Смирнов П.В.

*Самарский государственный аэрокосмический университет
имени академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет)
443086, г. Самара, Московское шоссе, 34, pia@ssau.ru*

Интенсивное развитие промышленного производства в РФ, переход на международную систему стандартов качества в настоящее время ставит перед аналитической химией все новые и новые задачи, в том числе по совершенствованию эколого- и технолого-аналитического контроля химических производств. Данная работа посвящена применению сверхсшитых полистирольных сорбентов в анализе технологических растворов и сточных вод производства капролактама.

Технологический раствор производства капролактама представляет собой водный раствор сульфата аммония, содержащий циклогексанол, циклогексанон, циклогексаноноксим, капролактam и продукты его полимеризации, в частности поли-ε-капроамид. Основной проблемой при разработке методики количественного хроматографического анализа данного объекта являлась пробоподготовка, т.к. из-за химической и коррозионной активности водных растворов сульфата аммония и низкого содержания определяемых компонентов непосредственный ввод пробы в хроматограф невозможен.

В работе проведена сравнительная оценка основных параметров концентрирования и метрологических характеристик двух схем определения капролактама в водном растворе сульфата аммония.

Показано, что высокая сорбционная емкость сверхсшитых полистирольных сорбентов обеспечивает необходимый коэффициент концентрирования определяемых компонентов без проведения упаривания экстракта, что повышает точность определения органических примесей, а также снижает временные затраты.

Для реализации дифференцированного подхода к анализу сточных вод производства капролактама использовали последовательное концентрирование органических примесей на двух сорбентах: сначала на микропористом сверхсшитом полистирольном сорбенте MN-270, затем на бипористом сверхсшитом полистирольном сорбенте MN-202.

Установлено, что для десорбции продуктов полимеризации капролактама с бипористого сверхсшитого полистирольного сорбента MN-202 целесообразно использовать субкритическую воду, которая по эффективности сопоставима с водно-спиртовыми смесями.

СОРБЦИОННО-РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Новикова Н.Г.,^{а,б} Кузнецов В.В.^а

^а *Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9, e-mail: kuzn@muctr.ru*

^б *Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН),
119017 г. Москва, Старомонетный пер., д.35, e-mail: nadychca@yandex.ru*

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) является одним из наиболее удобных методов аналитической химии, используемых для определения элементного состава объектов в различных фазовых состояниях¹ (качественный и количественный анализ почв, минералов, горных пород и др.). Однако основным ограничением метода является достаточно сложный учёт матричных эффектов и высокие пределы обнаружения.

В работе предложен подход, который позволяет преодолеть указанные недостатки, осуществляя предварительное сорбционное концентрирование² в режиме избирательного извлечения компонентов из исходного анализируемого раствора. Наиболее удобной аналитической формой элементов являются их анионные фторидные комплексы при осуществлении их сорбционного концентрирования на анионообменниках из водно-органических растворов. Осуществлен выбор растворителя, а также оптимальных условий проведения сорбции, когда степень извлечения элементов с использованием разработанной схемы составила от 81–98%). Оптимизированы условия пробоподготовки для анализа методом РФА, что позволяет достигать пределов обнаружения до 0,31 масс. % Nb и 0,38 % масс. Ta (в фазе сорбенте) на рентгенофлуоресцентном спектрометре с дисперсией по длине волны последовательного действия Philips PW-2400.

Использование разработанного подхода позволяет уменьшить помехи, связанные с матричным составом и взаимным влиянием аналитических сигналов элементов друг на друга, а также решает проблему подготовки из любых проб гомогенных унифицированных образцов – излучателей, необходимых для количественного РФА.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бахтияров А.В.* Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии – Л.: Изд-во Недрa, 1985. – 144 с.
2. *Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И.* Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе. – М: Наука, 2007. – 320 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 11-03-00340.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ СТЕРОИДНЫЕ ПРОФИЛИ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ЭНДОКРИННЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

Объедкова Е.В., Карцова Л.А., Бессонова Е.А., Кирсанов Д.О.

*Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, kartsova@gmail.com*

В практике клинической медицины одним из основных направлений за последние годы стала экспресс-диагностика заболеваний мозга, нервной и сердечно-сосудистой систем по характеристическим хроматографическим или электрофоретическим профилям полипептидов, сахаров, аминокислот. Актуальным является получение метаболических стероидных профилей для диагностики различных эндокринных патологий и для контроля проводимой лекарственной терапии: восстановление нарушения стероидогенеза. Работы в данной области отсутствуют.

В работе оптимизированы условия хроматографического анализа стероидных гормонов эндо- и экзогенного происхождения (стероидных синтетических лекарств и нестероидных противовоспалительных средств, включаемых в лекарственную терапию). Высокая концентрация белков и большое число эндогенных соединений, присутствующих в биологических жидкостях, очень осложняет определение аналитов в биологических жидкостях. Снизить пределы обнаружения возможно грамотной стратегией *off-line* концентрирования при подготовке пробы к анализу. Нами разработана процедура пробоподготовки (жидкостная и твердофазная экстракция) сыворотки крови и мочи больных с различными эндокринными патологиями с использованием сорбента на основе сверхсшитого полистирола (Puroser 270), отличающегося развитой нанопористой структурой.

Получены метаболические профили стероидных гормонов больных с различными эндокринными патологиями (болезнь и синдром Иценко-Кушинга, первичный гиперальдостеронизм и др.) и проведена их хеометрическая обработка с применением анализа многомерных данных (АМД). Использован метод главных компонент (МГК). Разработан алгоритм диагностики эндокринных заболеваний с использованием метода главных компонент (МГК).

Работа при финансовой поддержке РФФИ, проект 10-03-00902.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОМЕРСЕЛЕКТИВНЫХ СВОЙСТВ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ

Онучак Л.А., Бурматнова Т.С., Кураева Ю.Г., Белоусова З.П.

*Самарский государственный университет,
443011, Самара, ул. Ак. Павлова 1,
e-mail: onuchak@ssu.samara.ru*

Развитие современной науки и технологий невозможно без контроля изомерного состава сырья, продуктов и полупродуктов, в том числе субстанций и готовых лекарственных форм. Газовая хроматография (ГХ) на колонках с жидкокристаллическими (ЖК) сорбентами является наиболее эффективным методом для разделения структурных изомеров. Для разделения оптических изомеров методом ГХ в настоящее время чаще всего используют циклодекстринодержающие неподвижные фазы, способные селективно связывать оптически активные молекулы за счет наличия в макроциклической молекуле циклодекстрина хиральных полостей. Представляло интерес изучить возможность применения в ГХ смешанных сорбентов на основе ЖК и модифицированных циклодекстринов.

Целью работы является разработка, синтез и исследование изомерселективных свойств бинарных сорбентов на основе нематического ЖК 4-метокси-4'-этоксиязоксibenзол (МЭАБ) и модифицированных циклодекстринов: *гентакис*(2,3,6-три-*O*-метил)- β -циклодекстрин (Methyl- β -ЦД), *гентакис*(2,3,6-три-*O*-ацетил)- β -циклодекстрин (Acetyl- β -ЦД) и *гентакис*(2,3,6-три-*O*-бензоил)- β -циклодекстрин (Benzoyl- β -ЦД).

Установлено, что в ряду исследованных макроциклических хиральных добавок (10% масс.) к МЭАБ наилучшее разделение структурных и оптических изомеров достигается при применении Acetyl- β -ЦД, таблица 1.

Таблица 1. Максимальные значения фактора разделения изомеров для неподвижных фаз

Неподвижная фаза	$\alpha_{n/m}$ (изомеры ксилола)	$\alpha_{цис/транс}$ (изомеры декалина)	$\alpha_{+/-}$ (изомеры камфена)	$\alpha_{+/-}$ (изомеры 2,3-бутандиола)
МЭАБ	1,124(98 °С)	1,240 (98 °С)	–	–
МЭАБ+10%мас с. Methyl- β -ЦД	1,109(98 °С)	1,483(85 °С)	1,011(110 °С)	1,009(115 °С)
МЭАБ+10%мас с. Acetyl- β -ЦД	1,107(98 °С)	1,300(140 °С)	1,024(98 °С)	1,080(95 °С)
МЭАБ+10%мас с. Benzoyl- β -ЦД	1,107(95 °С)	1,310(140 °С)	1,020(140 °С)	–

Работа выполнена при поддержке проекта 02.740.11.0650 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

КОМПЛЕКСНОЕ *IN VITRO* БИОТЕСТИРОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

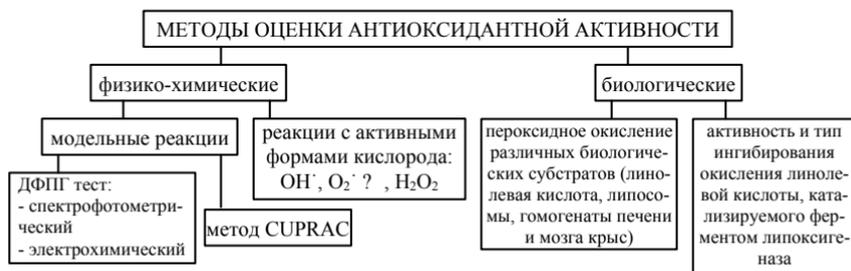
**Орлова С.И.,^а Грачёва Ю.А.,^а Тюрин В.Ю.,^а
Шевцова Е.Ф.,^б Милаева Е.Р.^а**

^а Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва ГСП-2,
119991, Ленинские горы, д.1, стр. 3, e-mail: softya.orlova@gmail.com

^б Институт физиологически активных веществ Российской Академии Наук,
142432, Черноголовка, Северный проезд, 1

Изучение антиоксидантной активности новых соединений различными методами – широко распространённый способ определения физиологической активности веществ. Как правило, для исследований выбирается один, редко два метода определения антиоксидантной активности. Такой подход позволяет регистрировать физиологическую активность в целом, но не даёт полного представления о природе антиоксидантной активности вещества, которая определяется конкретным молекулярным механизмом взаимодействия с биомишенями.

На схеме приведена классификация применяемых методов оценки антиоксидантной активности, использованная в данной работе как инструмент выявления эффективных физиологически активных антиоксидантов.



Сочетание различных методов и принципов оценки антиоксидантной активности позволяет оценить интегральный вклад различных типов активности по отношению к рассматриваемым биомишеням. При использовании сетевой структуры методов количественные характеристики антиоксидантной активности учитывают особенности механизма действия каждого анализируемого вещества.

В рамках данной работы проведено комплексное исследование антиоксидантной активности ферроценов, дипиколиламинов, порфиринов и фосфонатов, содержащих 2,6-диалкилфенольные заместители, и

их комплексов с биометаллами (Fe, Co, Cu, Mn, Ni, Zn). Полученные результаты позволяют выявить взаимосвязь структура-активность и определить механизм антиоксидантного действия.¹⁻³

ЛИТЕРАТУРА

1. Milaeva E.R., Filimonova S.I., Tarasevich B.N., Prishchenko A.A., Livantsov M.V., Novikova O.P., Livantsova L.I., Dubova L.G., Shevtsova E.F. 10th European Biological Inorganic Chemistry Conference EUROBIC10 Proceedings, 2010, 15-23.

2. Ozturk I., Filimonova S., Hadjikakou S. K., Kourkoumelis N., Dokorou V., Manos M.J., Tasiopoulos A.J., Barsan M.M., Butler I.S., Milaeva E.R., Balzarini Jan, Hadjiliadis N. Inorganic Chemistry, 2010, 49, 2, 488-501.

3. Filimonova S.I., Gracheva Yu.A., Shevtsova E.F., Milaeva E.R. Third European Workshop on Lipid Mediators, 2010, Paris, 113.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 09-03-00090.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ Mn(II), Cr(III) И V(IV) СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

Оскотская Э.Р.,^а Грибанов Е.Н.,^а Басаргин Н.Н.^б

^а ФГБОУ ВПО «Орловский государственный университет»,
302026, Орел, ул. Комсомольская, 95, gribanovEN@gmail.com

^б Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии
и геохимии РАН (ИГЕМ РАН), 109017 Москва, пер. Старомонетный, 35

В настоящее время остается актуальной разработка новых методов и приемов проведения химического анализа, позволяющих определять Mn(II), Cr(III) и V(IV) в объектах различной природы на уровне ниже ПДК, отличающихся высокой избирательностью и эффективностью, при возможно меньших затратах и простоте работы. Перспективно при решении поставленной проблемы представляется подход, основанный на сочетании предварительного концентрирования металлов полимерными комплексообразующими сорбентами (ПКС) и последующего их инструментального определения.

В работе исследованы свойства ПКС на основе сополимера стирола и дивинилбензола с о,о'-диокси-(1-азо-1')-функциональной аналитической группой и различными заместителями (-SO₃H, -NO₂, -Cl, -COOH). Найдены наиболее стабильные конформации мономерного звена сорбентов методами квантово-химического моделирования, показана возможность реализации внутримолекулярной водородной связи.

Определены оптимальные условия сорбции Mn(II), Cr(III) и V(IV) из водных растворов (для ряда сорбентов R≥95%). Найдены СЕС по Mn(II), Cr(III) и V(IV), константы устойчивости комплексов.

Исследована морфология поверхности ПКС методами атомно-силовой и металлографической микроскопии. Выявлен характер изменения рельефа поверхности под действием температурного фактора. Установлены закономерности влияния морфологии ПКС на их аналитические свойства.

Показана возможность применения цифрового фотоаппарата для детектирования аналитического сигнала при определении марганца (II) с органическим реагентом, определены оптимальные условия фотосъемки.

Изучено влияние на полноту сорбции Mn(II), Cr(III) и V(IV) макроэлементов, определены их допустимые количества. Найдены условия количественной десорбции определяемых элементов.

На основе полученных результатов разработаны и апробированы на реальных объектах новые комбинированные методики определения Mn(II), Cr(III) и V(IV), включающие стадию сорбционного концентрирования и последующего спектрофотометрического или цифрового детектирования.

РЕАГЕНТНЫЕ ТЕСТ-СРЕДСТВА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИДЕТОНАЦИОННЫХ ПРИСАДОК В МОТОРНЫХ ТОПЛИВАХ

Островская В.М.,^{а,б} Прокопенко О.А.^б

^аУчреждение Российской академии наук Институт общей
и неорганической химии им. Н.С. Курнакова,
119991, Москва, Ленинский пр. 31, e-mail: ostr@igic.ras.ru

^бФедеральное автономное учреждение «25 Государственный
научно-исследовательский институт химмотологии Министерства обороны
Российской Федерации», 121467, Москва, ул. Молодогвардейская, 10
e-mail: procopenco@mail.ru

Автомобильные бензины АИ-80, АИ-92, АИ-95, АИ-98, Нормаль-80, Регуляр-92 и др. выпускались на рынок с антидетонационными присадками (АДП), повышающими их октановое число: бис(η-циклопентадиенил)железо [ферроцен (ФЕЦ)], тетраэтилсвинец (ТЭС), циклопентадиенил-трикарбонмарганец [цимантрен (ЦМТ)]. Рекомендовались оптимальные концентрации (С) АДП в бензине (таблица), т.к. при недостаточном количестве АДП октановое число ниже заданной нормы, а при превышении количества АДП в бензине металл (М) осаждается на внутренних поверхностях деталей двигателя и ускоряет их износ. Применение ТЭС и ЦМТ приводит к загрязнению окружающей среды свинцом и марганцем. В соответствии с Техническим регламентом «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» от 2008 г., применение ряда АДП запрещено; однако практика использования АДП осуществляется.

Нами разработаны индикаторные трубки (ИТ) и индикаторные полосы (ИП) для определения АДП в топливах. Твердофазным носителем в тест-средствах служит двуокись кремния с иммобилизованными неорганическими или органическими реагентами. Диапазон определяемых содержаний (ДОС) и оптическая характеристика наполнителя для каждой ИТ с продуктом тест-реакции (после действия аналита) показаны в таблице. Создан набор тест-средств для индикации АДП в моторных топливах.

Таблица. Характеристика моторных топлив по АДП и тест-средств для их анализа

АДП	С, мг/л		ДОС, мг/л		Продукт тест-реакции	
	АДП	М	ИТ	ИП	Формула	Цвет; λ _{макс} ^{**} , нм
ФЕЦ	127	37	5–150	10–150	K[Fe ^{III} Fe ^{II} (CN) ₆]	Синий; 410, 660–670
ТЭС	13	10	10–100	5–70	Соединение Pb*	Коричневый; 490–620
ЦМТ	70	18	5–100	10–150	HMnO ₄ , MnO ₂	Темно-бурый; 390, 480

*с 1-(2-карбоксиметокси)-5-(бензотиазол-2-ил)-формазанилкремнеземом;

**длина волны максимума спектра отражения в функции Кубелки-Мунка F.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЖХ-МС ДЛЯ АНАЛИЗА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Павлов А.Д.,^а Прокуда Н.А.,^{а,б} Цветников А.К.,^а Суховерхов С.В.^а

^аИнститут химии ДВО РАН, 690022, Владивосток,
проспект 100-летия Владивостока 159, E-mail: yalyonyu@mail.ru

^бДВФУ, 690950, Владивосток, Суханова 8

Хроматографический и хромато-масс-спектрометрический анализ политетрафторэтилена (ПТФЭ) представляет большую сложность, так как последний не растворяется, а только набухает в большинстве растворителей, в том числе во фреонах. Возникает проблема введения образцов ПТФЭ в хроматографическую колонку. Для решения этой проблемы мы использовали пиролизер, соединенный с газовым хромато-масс-спектрометром. В пиролизере образцы ПТФЭ испаряли без разложения, нагревая от 50 °С до 500 °С со скоростью 100 °С/мин. Разделение проводили на колонке Ultra ALLOY-5 при программировании температуры от 40 °С до 320 °С.

Методом ГЖХ-МС исследовали низкомолекулярный ПТФЭ «Форум». «Форум» – это тонкодисперсный фторполимерный материал, получаемый термогазодинамическим способом из фторопласта-4.

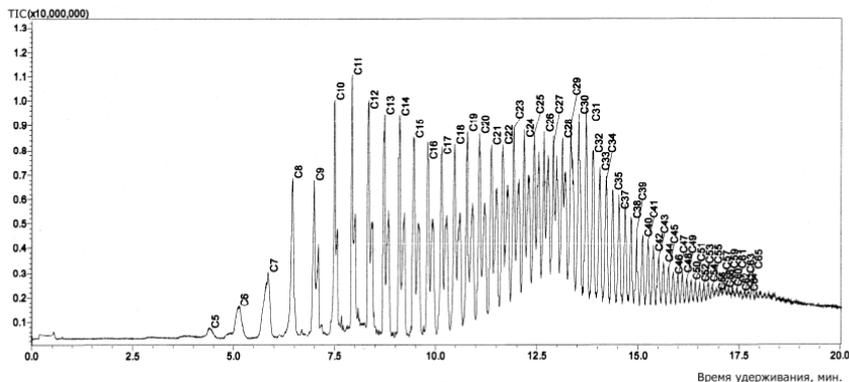


Рис. Хроматограмма низкомолекулярного ПТФЭ «Форум»

На хроматограмме образца «Форум» видно, для фторуглеродов с числом атомов углерода от 5 до 8 (C5–C8) и более 31 (C31–C65) пики насыщенного C_nF_{2n+2} и ненасыщенного фторуглеродов C_nF_{2n} не разделяются. Для фторуглеродов с числом атомов углерода от 9 до 30 (C9–C30) пики C_nF_{2n+2} и C_nF_{2n} достаточно хорошо разделены. Установлено, что в масс-спектрах насыщенных фторуглеродов наиболее интенсивным является ион с m/z 69, а для ненасыщенных фторуглеродов – с m/z 131.

ОЦЕНКА ВКУСОВЫХ ДЕСКРИПТОРОВ ЧЕРНОГО ЧАЯ С ПОМОЩЬЮ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ И 3WAYPLS-РЕГРЕССИИ

**Папиева И.С.,^а Кирсанов Д.О.,^а Задорожная О.А.,^а
Бхаттачарья Н.,^б Саркар С.,^б Бандиопадхай Р.,^в
Легин А.В.,^а Карцова Л.А.^а**

*^аХимический факультет СПбГУ, 199034, Санкт-Петербург,
Университетская наб. 7/9, Менделеевский центр
e-mail: papieva_irina@mail.ru*

*^бAgri & Environmental Electronics Group, Centre for Development
of Advanced computing (C-DAC), Kolkata, India – 700091*

*^вDepartment of Instrumentation & Electronics Engineering,
Jadavpur University, Kolkata, India – 700098*

Основным критерием качества черного чая, одного из самых популярных напитков в мире, является вкусовая оценка потребителя. Однако, анализ образцов профессиональными дегустаторами достаточно дорог, трудоемок и довольно субъективен. Привлекательной альтернативой оценке дегустаторов может стать применение мультисенсорных систем¹ в комбинации с современными методами хемометрической обработки данных².

В настоящей работе потенциометрическая мультисенсорная система из 25 перекрестно-чувствительных сенсоров была применена для анализа 16 образцов индийского черного чая. С помощью методов PLS-регрессии и 3wayPLS-регрессии были выявлены корреляции между откликом мультисенсорной системы и оценками панели дегустаторов.

Установлено, что использование динамических данных об отклике каждого сенсора позволяет получать высокую корреляцию с такими дескрипторами как крепость вкуса и общее качество, что невозможно при использовании традиционной двумерной структуры данных. Применение трехмерного подхода к обработке данных от мультисенсорных систем представляется перспективным и для других объектов анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М. Успехи химии. 75, 2, 141-150, (2006).
2. Эсбенсен К., Анализ многомерных данных, (2005).

Работа при финансовой поддержке РФФИ, проект 10-03-92650_ИНД.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСА СОВРЕМЕННЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ИССЛЕДОВАНИИ БЕНТОСА ОЗЕРА БАЙКАЛ

**Парадина Л.Ф.,^а Павлова Л.А.,^б Чупарина Е.В.,^б
Сокольников Ю.В.,^б Пахомова Н.Н.,^б Алешкова О.В.,^а
Сутурин А.Н.^а**

^а*Лимнологический институт СО РАН, 664033, Иркутск,
ул. Улан-Баторская, 3, e-mail: paradina@lin.irk.ru*

^б*Институт геохимии СО РАН, 664033, Иркутск, Фаворского, 1А*

Сведение об элементном составе биоты, обитающей в водоеме, дает важную информацию о состоянии водной экосистемы в целом, процессах миграции и трансформации химических элементов.

В данной работе изучено распределение макро- и микроэлементов в бентосных организмах оз. Байкал с помощью комплекса деструктивных и недеструктивных методов анализа: масс-спектральный с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), рентгеноспектральный флуоресцентный (РФА), электронно-зондовый микроанализ (РСМА). Для перечисленных методов разработаны способы пробоподготовки, определены метрологические характеристики.

Накопление и распределение 38 элементов от Li до U в губках и их симбионтах (зеленые микроводоросли *Chlorella*, бактерии), амфиподах, ручейниках, каменном субстрате и придонной байкальской воде исследованы методом ИСП-МС. Измерения выполнены на приборах PlasmaQuad PQ2⁺, Agilent 7500, ELEMENT-2. Относительные среднеквадратичные отклонения для всех элементов вблизи предела обнаружения не превышали 0,20.

Методом РСМА изучен контакт губки и каменного субстрата, элементный состав скелета губки и её симбионтов. Исследования выполнены на рентгеноспектральных микроанализаторах JXA8200 и JСХА-733, оборудованных волновыми и энерго-дисперсионными спектрометрами.

Зависимость элементного состава гидробионтов от среды обитания и стадии развития оценивали с помощью метода РФА. Анализ проводили на приборе S4 Pioneer. Содержание элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Ba и Pb определяли способами внешнего стандарта и стандарта фона, а также с помощью уравнений регрессии.

**ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ, ОСНОВАННОЕ
НА СТАТИЧЕСКОМ ТУШЕНИИ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ
ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ЛАНТАНОИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ОРГАНИЗОВАННЫХ СРЕД**

Парашенко И.И., Смирнова Т.Д., Штыков С.Н.

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410012, Саратов, Астраханская, 83, e-mail: paraschenkoi@mail.ru*

Определение биологически активных веществ в различных объектах является одним из актуальных направлений современной аналитической химии. Для этих целей в последние годы все чаще используют простой и высокочувствительный флуориметрический метод, основанный на измерении сенсibilизированной флуоресценции хелатов лантаноидов. В качестве сенсibilизированных лигандов успешно используются биологически активные вещества. Использование смешанолигандных хелатов чаще всего позволяет увеличить интенсивность сенсibilизированной флуоресценции в результате образования координационно-насыщенных соединений. Однако, определяемое вещество не всегда обладает флуоресцентными свойствами. Использование таких соединений в качестве вторых лигандов может вызвать статическое тушение сенсibilизированной флуоресценции бинарного комплекса. В этом случае чувствительность и диапазон определяемых концентраций аналита лимитированы интенсивностью сенсibilизированной флуоресценцией исходного бинарного хелата. На примере системы Eu^{3+} -ТГА показана возможность синергетического увеличения (на три порядка) интенсивности сенсibilизированной флуоресценции бинарного хелата благодаря образованию гетеронаночастиц в присутствии иона лантаноида – Gd^{3+} и их дальнейшей солнобулизации в мицеллы Бридж-35. Возрастание эффективности переноса энергии электронного возбуждения в системе Gd^{3+} - Eu^{3+} -ТГА-Бр-35 позволило разработать методику определения АТФ в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ М, основанную на конкурентном комплексообразовании менее флуоресцирующего продукта.

Увеличение флуоресценции системы Eu^{3+} -ТГА в мицеллярных средах Бридж-35 на два порядка использовано для определения антиоксидантов – рутина и кверцетина. В присутствии последних установлено статическое тушение бинарного хелата европия в диапазоне концентраций $4 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ М рутина и $1 \cdot 10^{-6}$ – $6 \cdot 10^{-5}$ М кверцетина. Разработанные методики апробированы на пищевых продуктах и лекарственном препарате. Правильность определения контролировали методом стандартных добавок.

ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Первова И.Г.,^а Скорых Т.В.,^а Маслакова Т.И.,^а
Колташева А.В.,^а Липунова Г.Н.,^б Липунов И.Н.^а**

^а Уральский государственный лесотехнический университет
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, e-mail: biospera@usfeu.ru

^б Институт органического синтеза Уральского отделения РАН
620990, Екатеринбург, ул. Академическая/С. Ковалевской, 22/20

В докладе систематизированы сведения о применении гетарил-формазанов для тест-определения токсичных металлов. В качестве носителей реагентов исследованы целлюлозная бумага, полученная из шелухи риса органосольventным способом делигнификации, и тканевые матрицы из хлопкового (хлопок, лен, бязь, фланель) волокна.

При иммобилизации формазанов на бумажную подложку отмечено влияние несвязанных водородными связями карбоксильных групп целлюлозы на форму аналитического реагента, что понижает визуальный эффект при комплексообразовании. Контрастность реакции комплексообразования зависит от природы металла, а также от таутомерно-подвижного водорода в гетероциклах, характера заместителей в фенильном фрагменте формазановой цепи и составляет $\Delta\lambda = 60-120$ нм. Показана возможность тест-определения Hg(II) в сточных и природных водах с использованием 1-(*n*-карбоксифенил)-3-метил-5-(4,6-дифенилпиримидинил)формазана, иммобилизованного на бумажных матрицах. Нижняя граница определяемых содержаний Hg(II) составляет 0,05 мг/л.

Недостаточная механическая и химическая устойчивость целлюлозной бумаги устраняется при использовании тканей из натуральных волокон за счет однородности и более тонкой структуры материала. Закрепление формазановых групп на тканевую матрицу происходит в неионизированной форме. Цветовые переходы при взаимодействии с ионами металлов наблюдаются при содержании сорбированных ионов переходных металлов в анализируемом растворе $\leq 0.03-0.05$ мг/л, окраска развивается в течение 3-5 минут. Установлено влияние на селективность комплексообразования и контрастность аналитической реакции наличия дополнительной гидроксигруппы в бензазолилформазанах, так, при взаимодействии *o*-гидроксифенилбензоксазолилформазана с ионами Cd(II), Zn(II), Pb(II), визуальный эффект наблюдается при $C_m \geq 0.1$ мг/л.

Реакция комплексообразования на бязи и льне при взаимодействии ионов Cd(II) и Pb(II) с 1-(4-метилфенил)-3-этил-5-(бензилбензимидазол-2-ил)формазаном характеризуется высокой контрастностью ($\Delta\lambda = 130-150$ нм), диапазон линейности соответствует концентрациям 0,03-1 мкг/мл.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФОРМ МЫШЬЯКА В МОРСКИХ ВОДОРΟΣЛЯХ МЕТОДОМ HPLC-ICP-MS

Перекотий В.В., Сидоров С.И.

*Кубанский государственный университет,
350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149, v_perekotij@mail.ru*

Среди известных токсикантов серьезную экологическую опасность представляют соединения мышьяка, неорганические формы которого в значительной степени способны к аккумуляции в тканях морских животных и растений. Так как его токсичность в биологических системах зависит от формы нахождения, то информация о суммарном содержании мышьяка в образце не достаточна для оценки токсикологического риска. Среди методов, позволяющих определять химические формы мышьяка, в настоящее время приоритет отдается методу ионно-обменной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (HPLC-ICP-MS), обеспечивающему необходимую селективность и высокую чувствительность. Целью настоящей работы являлось определение форм мышьяка(III) и мышьяка(V) в образце ламинарии методом HPLC-ICP-MS.

Пробоподготовку морских водорослей при определении мышьяка в виде арсената и арсенита осуществляли методом СВЧ-экстракции. С целью выбора экстрагента, обеспечивающего максимальное извлечение исследуемых веществ, был рассмотрен ряд экстракционных систем: вода, водно-спиртовые растворы гидроксида натрия и растворы азотной кислоты. Анализ данных, полученных в процессе оптимизации параметров СВЧ-экстракции: массы образца, температуры и мощности микроволнового поля, позволил установить, что в случае использования раствора азотной кислоты извлечение мышьяка максимально.

Чтобы оценить степень извлечения мышьяка, образец морских водорослей был испытан на общее содержание элемента. Пробоподготовку проводили методом СВЧ-кислотной минерализации. Для этого был осуществлен выбор состава окислительной системы и отработана программа минерализации. Методом стандартных добавок определено, что общее содержание мышьяка в образцах ламинарии составляет $27,2 \pm 1,4$ мкг/г. Показано, что в случае СВЧ-кислотной экстракции степень извлечения достигает 98%.

В результате анализа экстрактов ламинарии определено содержание арсенита и арсената, которое составляет $1,32 \pm 0,07$ мкг/г и $2,32 \pm 0,12$ мкг/г соответственно.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ В НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ АНТИФРИКЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Першин Н.В., Мосичев В.И. Анисимов А.В.

ЦНИИ КМ «Прометей»,

191015, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., 49, e-mail: vvv@prometey2.spb.su

Развитие работ по нанотехнологиям ставит перед аналитиками новые задачи. Одной из них является необходимость контроля содержания металлических наномодификаторов (высокодисперсные порошки меди, никеля, баббитов и др.) и сопутствующих примесей в антифрикционных углеродных пластиках, способных работать в узлах трения при контактных давлениях до 60 МПа и скоростях скольжения до 40 м/с.

Наномодифицированные антифрикционные углеродные пластики на 50-60 % состоят из углеродной ткани, 40-50 % полимерного связующего, и содержат до 5 % металлических модификаторов.

Нами применительно к рентгенофлуоресцентному спектрометру «Lab-Center XRF-1800» (Шимадзу, Япония) разработана методика определения содержания Ni, Cu, Sn, Sb, Pb, Mo, Fe, Ti и Cr в указанных материалах и технология изготовления соответствующих образцов сравнения. Для расчета содержания используется метод фундаментальных параметров в сочетании с корректировкой градуировочной модели с помощью изготовленных образцов сравнения. Интервал определяемых концентраций: 0,01–10 масс. %. Прецизионность результатов измерений в рабочих диапазонах концентраций характеризуется величиной относительного стандартного отклонения 2,5–3,0 %. Расширенная неопределенность результатов анализа составляет 5–6 % для наномодификаторов и 5–10 % для сопутствующих примесей при уровне доверительной вероятности 0,95. Благодаря экспрессности методики и неразрушающему характеру процедуры анализа эти метрологические показатели без заметных затрат могут быть улучшены в 2–3 раза.

Отработаны также условия общего элементного анализа наномодифицированных углеродных пластиков, включая определение содержания углерода, азота, кислорода, серы и хлора наряду с металлодобавками.

По результатам экспериментальных исследований и метрологической экспертизы в ФГУП «ВНИИМС» (г. Москва) методика аттестована, внесена в Федеральный регистр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля, и рекомендована к применению на этапах исследования, производства и применения наномодифицированных антифрикционных металлосодержащих полимерных композитов. Изготовленным образцам сравнения по результатам метрологической экспертизы присвоена категория СОП (стандартных образцов предприятия).

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ХИТОЗАНА: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Пестов А.В.,^а Азарова Ю.А.,^б Братская С.Ю.,^б Ятлук Ю.Г.^а

^аИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620990, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской 20/22

^бИнститут химии ДВО РАН,
690022, Владивосток пр-т 100 летия Владивостоку 159,
e-mail: azarova.87@mail.ru

С использованием разработанного ранее метода полимераналогичных превращений хитозана – «синтез в геле»¹ получены два типа гетероциклических производных хитозана – N-2-(2-пиридил)этилхитозана и N-(5-метил-4-имидазолил)метилхитозана со степенью замещения 0.3-1.0 (рис. 1).

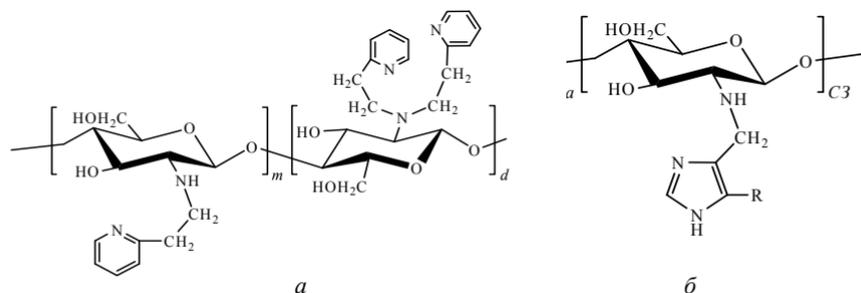


Рис. 1. Структура N-2-(2-пиридил)этилхитозана (а) и N-(5-метил-4-имидазолил)метилхитозана (б)

Исследованы сорбционные свойства полученных производных по отношению к ионам Au(III), Pt(IV), Pd(II), а также к ряду ионов переходных металлов. Показано, что преимущественным механизмом сорбции ионов благородных металлов гетероциклическими производными хитозана из хлоридных растворов является анионный обмен, селективность извлечения ионов благородных металлов достигается при $pH < 2$, т.к. в этих условиях сорбция катионных форм ионов переходных металлов на полностью протонированных аминных и пиридилных и имидазольных группах производных хитозана пренебрежимо мала. Проведена оценка возможности использования производных для концентрирования и последующего атомно-абсорбционного определения благородных металлов в природных объектах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пестов А.В., Журавлев Н.А., Ятлук Ю.Г. «Синтез-в-геле» – новый метод получения карбоксиэтилхитозана. // Журн. прикл. химии, 2007, **80**, 1184.

ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ АДАМАНТАТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,6- И 1,7-ДИГИДРОКСИНАФТАЛИНОВ

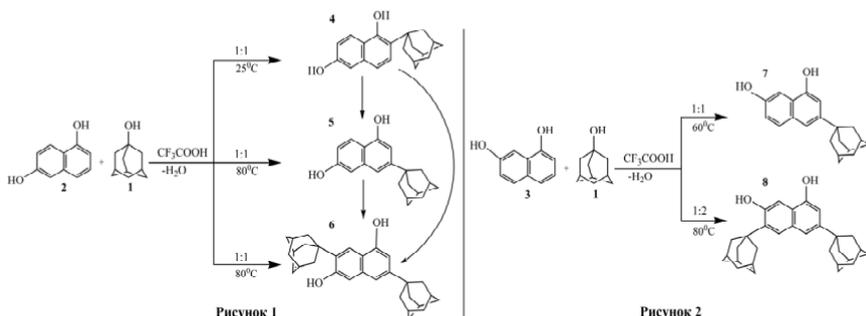
Петерсон И.В.,^а Соколенко В.А.,^а Свирская Н.М.,^а Рубайло А.И.^{а,б}

^а Институт химии и химической технологии СО РАН, 660049, Красноярск, ул. К. Маркса 42, email: defender200385@mail.ru

^б Сибирский Федеральный Университет, 660041, Красноярск, Свободный проспект 79

Изучая реакции адамантирования различных производных дигидроксинафталинов и устанавливая их структуру главным образом с помощью одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии,¹ нами обнаружены некоторые особенности в случае адамантирования (1) 1,6-дигидроксинафталина (2) и 1,7-дигидроксинафталина (3) (рис. 1-2).

В зависимости от времени, температуры реакции и концентрации исходных реагентов нами синтезированы пять новых соединений 4-8. В свою очередь соединение 4 при нагревании в CF₃COOH изомеризируется в соединения 5 и 6 (рис. 1).



Химическое строение каждого вещества было установлено при использовании следующих методов ЯМР-спектроскопии: ¹H (600 МГц), ¹³C (150 МГц), COSY (Корреляционная спектроскопия), HMQC (Гетероядерная корреляция многократной связи) and HSQC (Гетероядерная одноквантовая корреляция).

Соответствующие одномерные и двумерные ЯМР-спектры, значения химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия будут представлены на конференции. Физические данные соединений 4-8 и методики их синтеза описаны в работе.²

ЛИТЕРАТУРА

1. Петерсон И.В., Соколенко В.А., Свирская Н.М., Рубайло А.И. Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия. 2010, т.3, 3, 253
2. Петерсон И.В., Соколенко В.А., Свирская Н.М., Рубайло А.И. Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия. 2010, т.3, 4.

НОВЫЕ КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАМАСЛИВАТЕЛЕЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Петрова О.П., Дружкова Г.В., Самсонова Т.И., Баранова О.А.

*Всероссийский научно-исследовательский институт синтетического волокна,
170032, Тверь, Московское шоссе, 157, E-mail: vniisv@mail.ru*

Одним из важных вопросов технологии получения синтетических волокон является проблема улучшения их перерабатываемости. Определяющее влияние на способность волокна к переработке оказывает выбор вида и количества наносимого на волокно замасливателя. Наиболее широко для этих целей применяются замасливающие композиции на основе полисилоксанов и оксигетилированных алкилфенолов.

В настоящее время единственным методом, применяемым для определения полисилоксановых замасливающих композиций на волокнах и нитях, является гравиметрический по ГОСТ 29332-2006. Он трудоемок, длителен и обладает рядом других недостатков.

На современном уровне приборостроения появилось достаточно много альтернатив гравиметрическому методу. Оптические методы (фотометрия и флюориметрия) характеризуются высокой чувствительностью, простотой аппаратного оформления и экспрессностью.

В данной работе установлена возможность применения как фотометрического, так и флюориметрического метода для определения замасливателей, содержащих оксигетилированные алкилфенолы. В качестве образца для исследований и последующей градуировки использовалась замасливающая композиция Тепрем-2. Наилучшим растворителем для экстракции с точки зрения оптических свойств и пределов растворимости определяемых веществ оказался этилацетат. Рабочая длина волны составила для фотометрического метода 280нм, для флюориметрического длина волны возбуждения – 260нм, регистрации – 280нм. Сопоставление результатов оптических методов и гравиметрического показало приемлемую корреляцию между ними.

Работы проведены на приборах российского производства спектрофотометре «СФ 2000» (ОКБ «Спектр»), и спектрофлюориметре «Флюорат-02-Панорама» (ООО НПФ «ЛЮМЭКС»).

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 29332-2006 «Волокна химические. Методы определения массовой доли замасливателя».

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПАВ В БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ БИОГЕННЫХ АМИНОВ

Петрова Ю.Ю., Бырина Е.Ю.

*Сургутский государственный университет,
628412, г. Сургут, пр.Ленина 1, email: yur.71@mail.ru*

Бумажная хроматография (БХ) является простым и удобным методом разделения и идентификации многих биологически активных соединений. Впервые ПАВ в планарной хроматографии применили в 1963 г в БХ. Значительно позже ПАВ стали использовать для импрегнирования различных сорбентов в ТСХ – в составе мицеллярных подвижных фаз.^{1,2}

В данной работе использовали метод БХ, в котором модифицировали подвижную фазу добавлением в нее малых количеств ПАВ, додецилсульфоната натрия (ДДСNa) и цетил триметиламмоний бромида (ЦТМАБ), или хроматографическую бумагу (ХБ) путем добавления растворов ПАВ в пятно на линию старта либо импрегнирования ПАВ с использованием растворов парафина и окисленного атактического полипропилена (ОАПП) трех марок низко (*n*)-, средне (*cp*)- и высоко (*в*)-ОАПП в гексане. В качестве модельной выбрали смесь, содержащую биогенный гетероциклический амин гистамин и его предшественник гистидин. Подвижной фазой служила смесь *n*-пропанол – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7:3).

Исследование влияния выбранных ПАВ показало, что эффективность разделения гистамина и гистидина выше в случае импрегнирования ПАВ в бумагу. При этом наибольшие факторы разделения (α) достигнуты в случае импрегнирования ДДСNa с парафином и ЦТАБ со *cp*-ОАПП. С увеличением концентрации ПАВ (0,02–1,00 мкмоль/см²) подвижность гистамина на бумагах с ДДСNa и ЦТАБ повышается, а гистидина – повышается с ДДСNa и понижается с ЦТМАБ. Поэтому, эффективность разделения компонентов модельной смеси выше на бумагах, импрегнированных ЦТАБ (0,02–0,75 мкмоль/см²). Повышение подвижности гистамина и гистидина в случае импрегнирования ПАВ может свидетельствовать о мицеллообразовании на поверхности бумаги, идущем с образованием геми- или адмицицелл. А понижение подвижности гистидина на бумаге, импрегнированной катионным ПАВ – о возможности образования ионных пар на поверхности бумаги.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карцова Л.А., Стрельникова Е.Г. Журн. аналит. химии, 2007, Т.62, № 9, с. 965–968.
2. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Загниборода Д.А., Атаян В.З. Сорбционные и хроматографические процессы, 2008, Т.8, Вып.1. с. 44-49.

ИСТОЧНИКИ ПОГРЕШНОСТЕЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Пикула Н.Ц., Слепченко Г.Б., Бегеза И.О.

*Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, г. Томск, пр. Ленина 30. e-mail: microlab@tpu.ru*

Общая погрешность метода и результатов анализа в инверсионной вольтамперометрии включает в себя погрешность регистрации величины аналитических сигналов определяемых элементов и погрешность всех стадий пробоподготовки. Поэтому оценивание последних имеет большое значение в проблеме метрологического обеспечения вольтамперометрического анализа. На основании таких оценок можно обосновать выбор условий проведения пробоподготовки или полностью исключающих погрешность, или ограничивающих ее, приемлемой в условиях опыта, величиной.

Целью наших исследований являлась экспериментальная оценка составляющих погрешности этапов пробоподготовки при вольтамперометрическом определении мышьяка. Исследовались основные стадии пробоподготовки в различных соотношениях окислителей, времени и температуры. Разработан алгоритм расчета погрешностей. Полученные результаты расчетов учтены при выборе оптимальных условий проведения вольтамперометрического анализа. Проведенные расчеты и полученные зависимости показывают, что погрешность результатов определения мышьяка зависит в первую очередь от стадии пробоподготовки, а именно: от концентраций окислителей и их соотношений.

В конечном счете, эти оценки приводят к обоснованию способа и условий определения элементов, поскольку являются теоретической основой для решения одного из основных вопросов при разработке методик инверсионно-вольтамперометрического анализа проб с целью определения концентрации элементов в анализируемом объекте.

Госбюджетная тема Минобразования: 1.29.09 «Изучение химических процессов, фазообразования и модифицирования в системах с участием наноразмерных дискретных и пленочных структур».

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЛЕКАРСТВЕННОГО СЫРЬЯ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Платонов И.А.,^а Никитченко Н.В.,^б Онучак Л.А.,^б
Арутюнов Ю.И.,^б Куркин В.А.^в

^аСамарский государственный аэрокосмический университет
имени академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет)
443086, г. Самара, Московское шоссе, 34, e-mail: pia@ssau.ru

^бСамарский государственный университет,
443011, г. Самара, ул. Ак. Павлова, 1

^вСамарский государственный медицинский университет,
443099, г. Самара, ул. Чапаевская, 89

Развитие современных экстракционных технологий неизбежным образом связано с переходом на экологически безопасные растворители, которые в свою очередь должны быть доступными и эффективными. Одним из таких растворителей, отвечающим этим требованиям является вода в субкритическом состоянии. В данной работе воду в субкритическом состоянии использовали для извлечения биологически активных веществ (БАВ) из лекарственного растительного сырья «расторопша пятнистая». Основными БАВ данного растения являются гепатопротекторы, предназначенные для повышения устойчивости печени к токсическим воздействиям, способствующие восстановлению ее функций (в том числе утрачиваемых при циррозе, хроническом алкогольном поражении и др.), нормализующие или усиливающие активность ферментов клеток печени.

Цель работы заключалась в изучении процесса экстракции БАВ водой в субкритическом состоянии, с добавлением модификатора в субкритическую воду, этиловым спиртом при повышенных температурах и давлении, а также в сравнительной оценке предлагаемых методов с традиционными методами жидкостной экстракции.

Анализ полученных экстрактов проводили методом обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии и электронной микроскопии. Установлено, что при экстракции водой в субкритическом состоянии с ростом температуры масса (мг/г) извлекаемых компонентов возрастает. Показано, что экстракция субкритической водой (ЭСВ) в динамическом режиме по эффективности превосходит статическую ЭСВ, но сопоставима с жидкостной экстракцией этиловым спиртом.

Работа выполнена в рамках проекта №02.740.11.0650 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

ИССЛЕДОВАНИЕ АРОМАТА БЕЛКОВЫХ СИСТЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗАТОРОВ ГАЗОВ ТИПА «E-NOSE»

Погребная Д.А., Кучменко Т.А.

*ГОУ ВПО «Воронежская государственная технологическая академия»,
394036 Воронеж, пр-т Революции, 19, E-mail: sibida1@yandex.ru*

Применение аналитических систем на основе химических сенсоров, совмещенных с компьютерными алгоритмами регистрации, обработки, принятия решений («искусственный интеллект»), для исследования качества многокомпонентных систем переменного состава позволяет проводить испытание на отдельных этапах процесса производства, получить за одно измерение несколько значений показателей, определяющих качественные и количественные изменения. Аналитическая информация различных анализаторов газов может представлять многопараметрическую функцию или состоять из 1-2 характеристик объекта исследования.

Цель исследования: оценить возможности анализаторов газов с методологией «e-Nose», различных по объему аналитической информации, при изучении состава равновесной газовой фазы (РГФ) над белковыми матрицами. Исследования аромата специй, функциональных добавок, белковых (мясных) матриц без добавок и с добавлением специй, функциональных ингредиентов проводили с применением мультисенсорной системы «VOCmeter» (Германия) и многоканального анализатора газов «МАГ-8» (РФ). Аналитической информацией прибора «VOCmeter» является матрица сигналов и «визуальный отпечаток» максимальных откликов («В.О.») 4 металлоксидных сенсоров, площадь «В.О.»; анализатора «МАГ-8» – кинетический «В.О.», «В.О.»-максимумов откликов массива 8 пьезосенсоров, хроночастотограммы сорбции паров летучих соединений, построенные с дискретностью 1 с, площадь «В.О.». Отбор пробы для анализа на «VOCmeter» производится в автоматическом пробоотборнике, «МАГ-8» методом дискретной газовой экстракции в индивидуальном пробоотборник. Продолжительность детектирования 1 пробы – 40 мин при постоянном термостатировании («VOCmeter»), 3 мин («МАГ-8») без термостатирования.

Установлено, что детектирование РГФ над исследуемыми пробами с помощью «VOCmeter» не позволяет получить информацию о различном составе, количественно оценить введение в состав белковой матрицы добавок. Применение анализатора газов «МАГ-8» позволяет оценить содержание влаги в пробах, количественно оценить введение ароматобразующих и функциональных добавок, выявить пороки сырья в готовом продукте, контролировать показатели качества на стадиях процесса производства.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» 2009-2011, г/к № П2264 от 13.11.2009.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В КАЧЕСТВЕ МАРКЕРОВ ИДЕНТИФИКАЦИИ ГЕОГРАФИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД

Подколзин И.В.,^а Третьяков А.В.,^а Амелин В.Г.^б

^а Федеральный центр охраны здоровья животных (ФГУ «ВНИИЗЖ») 600901, Владимир, мкр. Юрьеве, e-mail: podkolzin@arriah.ru

^б Владимирский государственный университет (ВлГУ) 600000, Владимир, ул. Горького, 87

Редкоземельные элементы (РЗЭ) – семейство из 17 химических элементов III группы периодической системы, включающей Sc, Y, La и лантаноиды: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. РЗЭ подразделяются на иттриевую (легкую: Y, La, Gd-Lu) и цериевую (тяжелую: Ce-Eu) подгруппы.

Содержание РЗЭ в природных минеральных водах невелико и, в большинстве случаев, чувствительность метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой недостаточна для их определения. В связи с этим использовали групповое концентрирование РЗЭ. Рассматривали методы сорбционного концентрирования на ионообменных смолах, жидкостно-жидкостную экстракцию. Однако по простоте выполнения и надежности полученных результатов выбор был остановлен на сосаждении РЗЭ на гидроксиде железа.

Установлено, что распределение легких и тяжелых РЗЭ в разных группах минеральных вод зависит во многом от соотношения минералов, включающих РЗЭ в составе выщелачиваемого субстрата. Идентификацию природных минеральных вод устанавливали по содержанию РЗЭ в экстракте после сосаждения РЗЭ на гидроксиде железа, а также по соотношению концентраций редкоземельных элементов.

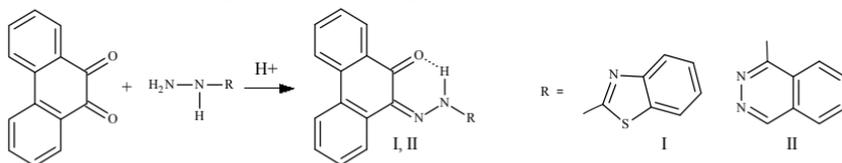
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ АЗОПРОИЗВОДНЫЕ 9,10-ФЕНАНТРЕНХИНОНА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ d-МЕТАЛЛОВ

Полянская Н.А.,^а Линко Р.В.,^а Сокол В.И.,^б Давыдов В.В.^а

^аРоссийский университет дружбы народов,
117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6, e-mail:lvitsa534@mail.ru

^бУчреждение Российской академии наук Институт общей
и неорганической химии им. Н.С. Курнакова,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31

Взаимодействием 9,10-фенантренхинона с 2-гидразинобензотиазолом и 1-гидразинофталазинном получены соответственно 10-(2-бензотиазолилазо)- (I) и 10-(1-фталазилазо)-9-фенантрол (II).



Согласно результатам РСА, соединения I и II в кристаллическом состоянии находятся в форме хиногидразонных таутомеров с локализацией «подвижного» атома водорода на ближайшем к гетероциклическому фрагменту атоме азота. Указанная таутомерная форма сохраняется и в растворах, что подтверждается спектральными данными (ЯМР ¹H, ИКС, ЭСП).

Показано (табл.), что при титровании соединений I, II и ПАН-2 растворами солей некоторых d-металлов в ЭСП наблюдается bathochromный сдвиг длинноволновой полосы на 75-110, 75-149 и 83-96 нм соответственно при высоких значениях молярных коэффициентов поглощения. Следовательно, соединения I, II перспективны для использования в качестве реагентов для фотометрического определения некоторых d-металлов.

Таблица. Максимумы длинноволновых полос поглощения (λ_{\max} , нм) и молярные коэффициенты поглощения ($\epsilon \times 10^{-4}$) в ЭСП

Соединение	L	L + Cu ²⁺	L + Ni ²⁺	L + Co ²⁺	L + Cd ²⁺	L + Zn ²⁺
I	476 (2,10)	586 (2,44)	552 (3,24)	551 (2,19)	564 (3,06)	554 (2,84)
II	468 (1,22)	543 (1,34)	610 (1,53)	617 (1,00)	583 (1,42)	—
ПАН-2	466 (2,37)	550 (2,50)	562 (3,40)	540 (3,00)	546 (2,55)	549 (3,34)

Методом РСА установлена кристаллическая и молекулярная структура комплексов Cd(II) и Co(II) с соединением I состава 1:2.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОЙ ЕМКОСТИ ГЛИН МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Рождественский Е.А.

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН
634021, г. Томск, пр. Академический, 4, E-mail: rea876@ipc.tsc.ru*

Разработана методика определения обменной емкости (ОЕ) глинистых минералов методом капиллярного электрофореза (КЭ) на установке КАПЕЛЬ 105. На примере глин Таганского месторождения определена степень диссоциации природных неорганических полиэлектролитов методом КЭ. Полученные результаты сравнены со стандартной методикой титриметрического определения емкости катионного обмена с метиленовым синим.¹ Определена ОЕ глин методом замещения обменных катионов глин в водном растворе на ионы аммония. Показано, что обмен происходит в эквивалентных количествах. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Определение ОЕ образца галлуазита Таганского месторождения

Метод	Условия	ОЕ, мг.экв/100г
Титриметрический	ГОСТ 21283 – 93	75
Капиллярный электрофорез водной вытяжки галлуазита	Методика ²	76
Капиллярный электрофорез водно-солевой вытяжки галлуазита (0.01N NH ₄ Cl), метод замещения	Методика ²	303

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 21283-93. Глина бентонитовая для тонкой и строительной керамики. Методы определения показателя адсорбции и емкости катионного обмена. Межгосударственный стандарт. – Введ. с 01.01.95. – М.: Изд-во стандартов, 1993. – 9 с.
2. Методика выполнения измерений массовых концентраций катионов калия, натрия, лития, магния, аммония, стронция, бария в пробах питьевых, природных, сточных вод методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ»: ПНД Ф 14.1:2:4.167-2000: утв. Государственный комитет РФ по охране окружающей среды. – М.: 2000. – 27 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДИД-ИОНОВ В БИООБЪЕКТАХ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Романенко С.В., Заика Я.Г.

*Томский политехнический университет,
г. Томск, пр. Ленина, 30, e-mail: yanga@tpu.ru*

Иод является биологически активным микроэлементом, то есть обязателен для нормального функционирования организмов человека, животных и растений. Недостаток иода вызывает различные хронические заболевания, которые в свою очередь вызывают патологические процессы в различных органах и системах организма¹.

Разработка методов контроля за содержанием иода в различных объектах, в том числе природных средах, лекарственных средствах и пищевых продуктах является актуальной задачей.

Стандартный метод определения иодид-ионов при их концентрации выше 50 мг/л основан на окислении их до иода и последующем титровании тиосульфатом. Стандартные методы определения низких концентраций иодид-ионов достаточно сложны, а на результаты метода могут существенно влиять такие факторы как время и температура².

Цель настоящей работы – разработка и создание потенциометрической методики определения иодид-ионов и иода в различных объектах.

Как метод анализа потенциометрия обладает достоинствами весьма простого приборного оформления, применимого к разнообразным конкретным условиям, имеет широкие пределы изменения концентрации с использованием одного и того же оборудования при незначительном изменении методики измерения.

Для определения концентрации иодид-ионов использовали метод градуировочного графика.

По сравнению с аргентометрическим титрованием разработанный метод отличается экспрессностью и экономичностью. Конечной целью работы было определение микрограммовых количеств иодидов. Предел обнаружения данного метода составляет 10^{-7} моль/л.

Разработанный метод может быть в будущем применен для определения содержания иодид-ионов в лекарственных препаратах и биологических жидкостях, а также водных объектах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дедов И.И., Герасимов Г.А., Свириденко Н.Ю. Иододефицитные заболевания в Российской Федерации. – М.: Эндокринологический научный центр РАМН, 1999. – 25 с.
2. Коренман И.М. Новые титриметрические методы. – М.: Химия, 1983. – С. 47–56.

ЛОКАЛЬНАЯ ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЯ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Рублинецкая Ю.В., Слепушкин В.В., Гукин А.Е.

*ГОУ ВПО Самарский государственный технический университет,
443100, Самара, ул. Молодогвардейская 244, e-mail: ivrail@yandex.ru*

Установлено, что если оксидные слои на металлах и сплавах образуются в результате коррозии в агрессивных средах или при складском хранении, для их исследования целесообразно использовать локальную хронопотенциометрию (ЛХП).

В условиях ЛХП уравнение поляризационной кривой оксидных слоев на металлах и сплавах можно представить следующим выражением:

$$E = E_p + \frac{RT}{\alpha \cdot n \cdot F} \ln \frac{i}{i_0} - iR_o - iR_{ox}, \quad (1)$$

где E – напряжение на ячейке при наложении поляризующего тока i ; E_p – равновесное значение потенциала, α – коэффициент переноса катодного процесса; n – число электронов, участвующих в процессе; i_0 – ток обмена; R_o – омическое сопротивление раствора; R_{ox} – омическое сопротивление пленки оксида на металле.

Омическое сопротивление раствора электролита R_o легко рассчитать, учитывая геометрию прижимной ячейки и электропроводимость раствора фазового электролита. Сопротивление оксидной пленки R_{ox} определяется следующим соотношением:

$$R_{ox} = \rho_{ox} \frac{M \cdot i \cdot \tau}{n \cdot F \cdot \gamma \cdot S^2}, \quad (2)$$

где ρ_{ox} – удельное сопротивление оксидной пленки; M – молекулярная масса оксида; γ – плотность оксида; S – площадь контактного отверстия прижимной ячейки; τ – переходное время.

Производя поляризацию оксидного слоя при двух различных токах поляризации i_1 и i_2 , с помощью уравнений (1) и (2) можно рассчитать такую важную характеристику оксидных слоев, как удельное сопротивление оксидной пленки:

$$\rho_{ox} = \frac{\frac{RT}{\alpha \cdot n \cdot F} \ln \frac{i_2}{i_1} - (E_2 - E_1) - R_o(i_2 - i_1)}{\frac{M}{n \cdot F \cdot \gamma \cdot S^2} (i_2 \tau_2 - i_1 \tau_1)}, \quad (3)$$

где τ_1 и τ_2 – время растворения оксидной пленки при различных токах поляризации i_1 и i_2 .

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ДУГОВОГО АТОМНО – ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЗС-СТРУКТУР И АВТОМАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ РЕГИСТРАЦИИ СПЕКТРОВ

Савинова Е.Н., Сукач Ю.С., Тюрин Д.А., Колесов Г.М.

*Учреждение Российской академии наук Институт геохимии
и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
119991, Москва, ул. Косыгина, 19, drkolesov@mail.ru*

Ввиду простоты исполнения, оперативности получения оценочной информации по элементному составу природных объектов и промышленных материалов дуговой атомно-эмиссионный анализ вновь находит широкое применение.

На базе созданного нами комплекса «дуга (постоянного тока с графитовыми электродами) – спектрограф ДФС-8 – кассета ФЭК-ПЗС – программа обработки информации» появилась возможность 1) существенно увеличить динамический диапазон, 2) получить доступ к библиотеке аналитических линий, быстро обнаруживать возможные наложения и помехи, 3) повысить чувствительность, точность (особенно при определении малых концентраций), надежность и экспрессность анализа.

Метод использован нами прежде всего для определения платиновых металлов, серебра, золота, меди, кобальта, никеля в сульфидных рудах и вторичном сырье и ряда основных и редких элементов в некоторых геологических пробах, преимущественно донных отложениях.

Найдены оптимальные условия эксперимента (масса проб, способы их приготовления, величина тока, время экспозиции, способ обработки сигнала и т.п.).

Проведен анализ проб названных объектов. В качестве стандартных образцов использовались известные руды, концентраты, породы и модельные пробы из растворов определяемых элементов.

Полученные данные свидетельствуют о низких пределах обнаружения указанных элементов и о возможности уменьшения их величины. Одним из способов снижения PrO может быть прием покадровой регистрации излучения (характерной для ПЗС), при которой в максимуме кривой выгорания определяемого элемента его рассчитанная по единичному кадру (спектру) величина PrO ниже, чем при суммарном расчете излучения по всем кадрам.

В целом величины PrO составляют порядка $px(10^{-3}-10^{-5})\%$, погрешность определения – (3-5) %, продолжительность анализа – (3-5) мин, масса пробы – (0-50) мг. Эти показатели подтверждены экспериментами по анализу стандартных образцов состава, контрольных и эталонных проб и результатами параллельных измерений масс-спектральным и нейтронно-активационным методами.

Можно полагать, что дуговой атомно-эмиссионный анализ с использованием ПЗС – системы регистрации спектров вновь становится привлекательным при определении элементного состава различного вида проб минерального сырья, пород, руд и новых материалов.

СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПОДХОДОВ К ПРОТОЧНОМУ ЭКСТРАГИРОВАНИЮ ФОРМ МЕДИ, СВИНЦА И ЦИНКА ИЗ ПОЧВ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Савонина Е.Ю., Федотов П.С.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН,
119991 Москва, ул Косыгина, д. 19, savoninae@mail.ru*

Информация о формах нахождения элементов в почвах и донных отложениях важна для оценки риска экологического загрязнения. Обычно последовательное экстрагирование различных форм элементов (фракционирование) проводят в статическом режиме (встряхивание на шейкере), характеризующемся явлениями вторичной адсорбции и перекрывания выделяемых фракций. Проточные системы экстрагирования позволяют минимизировать вышеуказанные проблемы. Наиболее известными системами проточного экстрагирования в зарубежной литературе являются специальным образом упакованные микроколонок (или микрокартриджи)^{1,2}. Ранее авторами была показана перспективность применения вращающихся спиральных колонок (ВСК) для динамического фракционирования форм элементов в почвах и донных отложениях^{3,4}.

Для сравнения эффективности применения различных способов проточного экстрагирования, проведено фракционирование форм меди, цинка и свинца в стандартных образцах почвы NIST SRM 2711 и донного отложения GBW 07311 с использованием ВСК и двух различных микроколонок. Последовательно извлечены обменная, кислоторастворимая, легко восстанавливаемая, легко окисляемая, трудно восстанавливаемая и остаточная формы элементов. Результаты, полученные с применением различных подходов к экстрагированию, сравнимы, основная доля элементов приходится на кислоторастворимую форму в случае образца почвы и остаточную – в случае донного отложения. Оценена полнота извлечения элементов с применением каждого подхода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jimoh M., Frenzel W., Müller V., Stephanowitz H., Hoffmann E. Anal. Chem., 2004, **76**, 1197.
2. M. Rosende, M. Miró, V. Cerda Analytica Chim Acta, 2008, **619**, 192
3. Савонина Е.Ю., Федотов П.С., Венрих Р. Журн. аналит. химии. 2006, **61**, 759.
4. Fedotov P.S., Savonina E.Yu., Wennrich R. and Ladonin D.V. Geoderma, 2007, **142**, 58.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 10-03-00175-а).

ЭКСТРАКЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ C₃–C₉ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОФЕИНА В ВОДНЫХ КОНЦЕНТРАТАХ

**Санникова Н.Ю.,^а Кривошеева О.А.,^а Коренман Я.И.,^а
Мокшина Н.Я.^б**

^аВоронежская государственная технологическая академия
394036 Воронеж, пр-т Революции, 19, korenman@vgta.vrn. ru

^бВоенный авиационный инженерный университет
394064 Воронеж, ул. Старых большевиков, 54 А, moksnad@mail.ru

Кофеин (1,3,7 – триметилксантин) относится к группе природных пуриновых алкалоидов. Экспрессный и легковыполнимый способ определения микроколичеств кофеина в фармацевтических препаратах необходим для установления их подлинности.

Цель исследования – разработка эффективных экстракционных систем для извлечения кофеина из водных растворов на основе гидрофильных и гидрофобных алифатических спиртов и спектрофотометрическое детектирование концентратов.

В качестве экстрагентов применяли алифатические спирты C₃–C₉ нормального и изомерного строения. С увеличением длины углеводородного радикала экстрагирующая способность спиртов снижается, что связано с уменьшением относительной доли полярных ОН–групп в гомологическом ряду спиртов. Изучено влияние изомерии спиртов на экстракцию кофеина. Спирты изомерного строения характеризуются меньшей экстрагирующей способностью по сравнению с нормальными спиртами.

Установлено влияние высаливателя на экстракционные характеристики кофеина (коэффициент распределения, степень извлечения) в системах гидрофильный спирт – насыщенный водно-солевой раствор, высаливатель – сульфат аммония.

Оптимизированы условия экстракции кофеина – концентрация сульфата аммония в насыщенном растворе, соотношение объемов водной и органической фаз, продолжительность экстракции, рН.

Равновесный водно-солевой раствор после экстракции анализировали методом УФ-спектрофотометрии (SHIMADZU UV MINI-1240, кварцевая кювета, $l = 1$ см, $\lambda = 272$ нм). Минимально определяемая концентрация кофеина – 0,5 мг/см³.

ПРИМЕНЕНИЕ КВАДРАТНО-ВОЛНОВОЙ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ВЫБОРА УСЛОВИЙ
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
1,5-ДИАЗАБИЦИКЛО [3.1.0]ГЕКСАНА

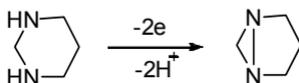
**Симакова А.П., Веденяпина М.Д., Кузнецов В.В.,
Махова Н.Н., Веденяпин А.А.**

*Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН, Москва
e-mail: alex.simakova@yandex.ru, тел.: 8(499) 135-53-32*

Нами разработан электрокаталитический синтез диазиринов, не предусматривающий использование хлоридов. В настоящей работе представлены результаты по электрокаталитическому синтезу 1,5-диазабицикло[3.1.0]гексана из 1,5-диазааццилогексана.

Методом квадратно-волновой вольтамперометрии (КВВА) было найдено, что исходный диазиридин даёт отчётливые отклики на анодных кривых КВВА в области потенциалов 700 – 750 мВ (Ag/AgCl 3 N KCl) и быстрый подъём токов в области 800-1600 мВ, что указывает на способность диазиридина к окислению на Pt. Сравнение КВВА, полученных для диазиридина на Pt в слабощелочной, нейтральной и слабокислой средах, показало, что его электроактивность в слабокислой среде значительно ниже, чем в других исследованных средах. Это свидетельствует об образовании протонов в ходе окисления диазиридина. Наиболее хорошо пик окисления выражен для слабощелочной среды. В связи с этим электроокисление диазиридина (1 % раствор) проводили в 0,1н растворе карбоната калия. Электролиз проводили в электрохимической ячейке с разделением диафрагмой катодного и анодного пространства. В качестве анода была использована Pt пластина, в качестве катода – пластина из титана. Выход продукта реакции определяли иодометрическим титрованием реакционных масс.

Анодное окисление диазиридина при средней плотности тока – 12-15 мА/см² даёт 1,5-диазабицикло[3.1.0]гексан с выходом 30%:



Анализ электроаналитических данных и результатов препаративного синтеза диазирина указывает на протекание исследуемой реакции в две стадии.

РТУТНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ г. ПЕРМИ

Симанова О.И., Торопов Л.И.

*Пермский государственный университет,
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15; e-mail: usrex-08@yandex.ru*

Программа развития Пермского государственного университета как Национального исследовательского университета предусматривает получение новых знаний и технологий в области рационального природопользования с интенсивным применением современного оборудования. В этом плане весьма своевременно изучение проблемы ртутного загрязнения г. Перми, как индустриально развитого мегаполиса с почти миллионным населением.

В сообщении рассматривается интенсивность поступления ртути в атмосферу города в зимнее время. Снежный покров использовался как концентратор загрязнителя. Анализ проводился на ртутном анализаторе RA-915M с приставками для анализа жидких и твердых проб. Исследовалось наличие в пробах снега как растворимой, так и нерастворимой форм элемента, накопленного за определенные промежутки времени. Так, анализ 20-суточного снежного слоя произвольно выбранной точки отбора показал наличие ртути в талой воде 200 нг/л, а в твердой фазе – 3086 нг/г.

Необходимо отметить, что на 7 стационарных постах наблюдения, расположенных в городе, в атмосфере контролируются только следующие тяжелые металлы: хром, никель, свинец, марганец, медь, цинк, железо, кадмий.¹

ЛИТЕРАТУРА

1. Материалы сборника «Состояние и охрана окружающей среды Пермского края в 2010 году». URL: http://www.permecology.ru/report2010/2_1.htm

СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТЕЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА

Синицын М.Ю., Борзенко А.Г.

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, borzenko@environment.chem.msu.ru*

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) широко используется в аналитической практике. Этим методом определяют элементы, резонансные линии которых находятся в области от 190 до 900 нм (~ 70 элементов). Метод отличается высокой селективностью, благодаря использованию в качестве источника излучения ламп с полым катодом (ЛПК). К достоинствам ААС следует отнести:

- высокую селективность и чувствительность (пределы обнаружения без предварительного концентрирования достигают 10^{-5} - 10^{-7} % в зависимости от определяемого элемента и способа атомизации пробы);
- высокую воспроизводимость результатов измерений;
- малые количества пробы, требуемые для анализа;
- экспрессность.

Вместе с тем, традиционный (с использованием ЛПК) вариант реализации метода имеет и ряд недостатков, главными из которых являются:

- невозможность проведения многоэлементного анализа;
- проблемы, связанные с учетом фонового поглощения.

Одним из путей устранения вышеперечисленных недостатков является использование источника со сплошным спектром.

Настоящая работа посвящена сравнительному анализу возможностей атомно-абсорбционных определений проведенных с использованием ламп с полым катодом и источника со сплошным спектром в сочетании с монохроматором высокого разрешения. На примерах определения примесного элементного состава различных объектов (алюминиевые сплавы, оловянная керамика, почвы) для каждого из подходов сделаны оценки пределов обнаружения и метрологических характеристик анализа. Показаны основные преимущества ААС с источником сплошного спектра и перспективы практического применения такого подхода.

ПРИМЕНЕНИЕ БЫСТРОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В КОНТРОЛЕ ПРОИЗВОДСТВА БИСФЕНОЛА-А

Сиразиева Л.Ф., Марьянина Е.В., Горохова И.П., Бобрешова Е.Е.

Казанское ОАО «Органический синтез»,
420051, г.Казань, ул. Беломорская, д.101, e-mail: maryanina@kos.ru

Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии нашел широкое применение в анализе многокомпонентных реакционных смесей, являясь универсальным, высокочувствительным, в высшей степени автоматизированным. Один из путей дальнейшего совершенствования и развития ВЭЖХ – повышение его экспрессности, что является особенно актуальным для контроля процессов в высокотехнологичном химическом производстве бисфенола-А.

В аналитическом контроле производства бисфенола А определение содержания примесей осуществляется методом обращено-фазовой ВЭЖХ при детектировании в УФ-области спектра 277 нм. Время анализа, включая пробоподготовку, составляет 50 минут.

Для сокращения времени анализа впервые был опробован метод быстрой хроматографии, в котором используются колонки с сорбентами, размер частиц которых составляет – 2,2 мкм. Уменьшение зернения влияет на увеличения давления потока, что требует использования более мощного насоса с пределом давления до 35МПа. Ниже приводятся хроматограммы реакционной массы синтеза бисфенола-А, полученные методом обычной ВЭЖХ (рис. 1) и быстрой ВЭЖХ (рис. 2).

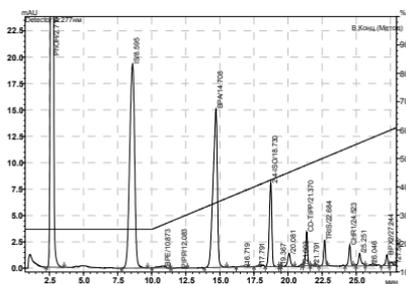


Рис. 1. Хроматограмма реакционной массы синтеза бисфенола-А, полученная методом обычной ВЭЖХ

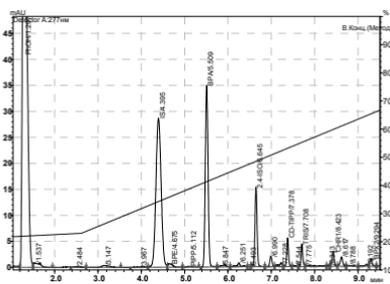


Рис. 2. Хроматограмма реакционной массы синтеза бисфенола-А, полученная методом быстрой ВЭЖХ

Результаты анализов имеют хорошую сходимость, воспроизводимость при сохранении высокой чувствительности и сокращении времени анализа до 22 минут.

ВЛИЯНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЕБРА С ЦЕФТРИАКСОНОМ И ЦЕФАЗОЛИНОМ НА ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕНСОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Снесарев С.В., Кулапина Е.Г.

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410012, Саратов, Астраханская, 83, e-mail: snesarevsv@rambler.ru*

Заряженные комплексные соединения металлов с органическими лигандами перспективны для использования их в качестве активных компонентов мембран (ЭАК) потенциометрических сенсоров. В настоящей работе тетраалкиламмониевые соли (ТАА⁺) комплексных соединений серебра (I) с цефалоспориновыми антибиотиками обеспечивают отклик мембран на их основе к β -лактамам антибиотикам (β -lac).

Проведено исследование процесса комплексообразования в системе L-серебро(I), где L – цефтриаксон (Ceftr)²⁻ и цефазолин (Cef)⁻ спектрофотометрическим и потенциометрическим методами. Установлен стехиометрический состав комплексных соединений: AgL_2^- (L-цефазолин, pH 8,3); для цефтриаксона в аналогичных условиях образуются двухзарядные комплексные анионы $Ag_2L_2^{2-}$. Логарифмы констант устойчивости образующихся комплексных соединений цефазолина и цефтриаксона составляют 8,2 и 7,6 соответственно.

Исследовано влияние устойчивости комплексных соединений AgL в составе ЭАК $Ag(\beta\text{-lac})$ -ТАА на электроаналитические свойства сенсоров на их основе. В качестве чувствительных компонентов мембран сенсоров, селективных к анионам β -lac предложены органические ионообменники на основе тетрадециламмония (TDA⁺) и диметилдистеариламмония (DMDSA⁺) с анионами комплексных соединений серебра (I) с цефтриаксоном и цефазолином.

Проведено сравнительное исследование электроаналитических характеристик сенсоров на основе (β -lac)-ТАА и $Ag(\beta\text{-lac})$ -ТАА в растворах исследуемых антибиотиков. Сенсоры обладают чувствительностью к антибиотикам в различном концентрационном интервале, но для сенсоров на основе $[Ag(Cef)_2]$ -ТАА и $[Ag_2(Ceftr)_2]$ -ТАА₂ расширяется диапазон определяемых концентраций $1(5) \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ М и значительно снижается предел обнаружения антибиотиков $3 \cdot 10^{-6}$ и $8 \cdot 10^{-6}$ М для цефазолина и цефтриаксона соответственно. Угол наклона электродных функций для цефазолина составляет 56 ± 2 , а для цефтриаксона 28 ± 2 мВ/рС, $\tau = 30$ -60 сек., дрейф потенциала 1-2 мВ/сут; срок службы – 2 месяца.

Для сенсоров на основе комплексных соединений серебра с цефалоспориновыми антибиотиками расширяется область определяемых содержаний и снижается предел обнаружения антибиотиков.

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДИНАМИЧЕСКОГО ЭКСТРАГИРОВАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ ИЗ ПОЧВ

Соин А.В., Марютина Т.А., Савонина Е.Ю.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН,
119991 Москва, ул Косыгина, д. 19, sey_226@rambler.ru*

Необходимость мониторинга почв для оценки нефтяного загрязнения является актуальной задачей в свете развития нефтяной индустрии и происходящих вследствие этого аварий. Существующие методы определения нефтепродуктов (НП) в почвах весьма трудоемки и длительны из-за необходимости осуществления сложной пробоподготовки пробы перед инструментальным анализом. Таким образом, весьма актуальной остается разработка новых эффективных способов извлечения НП из почв.

Ранее была показана принципиальная возможность применения вращающихся спиральных колонок (ВСК) для экстрагирования НП из почв¹. Измельченный образец почвы удерживается в колонке в виде водной суспензии при непрерывном прокачивании органического экстрагента. Изучено влияние скорости вращения колонки и скорости прокачивания подвижной фазы (экстрагента), природы образца и растворителя на эффективность экстрагирования НП из модельных образцов почв, загрязненных нефтепродуктами. Подобраны оптимальные условия проведения процесса экстрагирования. Проведено сравнение степени извлечения НП из образцов почв с применением ВСК и стандартных методов экстрагирования (многоступенчатая экстракция в аппарате Сокслета, встряхивание на шейкере). Показано, что наиболее эффективными растворителями для извлечения НП из почв, являются гексан и ацетонитрил. Выбор конкретного экстрагента будет определяться последующим методом идентификации нефтепродуктов. Показана перспективность предлагаемого способа пробоподготовки в анализе нефтезагрязненных почв. В целом на пробоподготовку затрачивается не более 20 минут.

ЛИТЕРАТУРА

1. Савонина Е.Ю., Марютина Т.А. ЖАХ, 2008, **63**, 1.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 09-03-00757-а) и Программы Президиума РАН №8.

МЕТОДЫ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Соколова М.Д.,^{а,б} Шадринов Н.В.^{а,б}

^а*Институт проблем нефти и газа СО РАН,
677007, Якутск, ул. Автодорожная, 20*

^б*Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова,
677007, Якутск, ул. Кулаковского, 48, marsokol@mail.ru*

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследованы полимер-эластомерные композиты на основе бутадиен-нитрильного каучука и сверхвысокомолекулярного полиэтилена, создаваемых для изготовления морозостойких уплотнений. Показан способ исследования переходного слоя с помощью метода измерения силы адгезии и анализа изображения фазового контраста.

Результаты исследования адгезии в смесях несовместимых полимеров дают возможность выбрать эффективный компатибилизатор, количественно оценить распределение поверхностной энергии в различных фазовых областях сложной системы. Фазовый контраст позволяет качественно визуализировать межфазный слой и его морфологические особенности.

Следует особо отметить, что АСМ позволяет количественно оценить межфазное взаимодействие на реальных образцах в отличие от других экспериментальных методов, в которых взаимодействие оценивается косвенными методами на модельных образцах. Преимущество АСМ по сравнению с другими микроскопическими методами заключается в простоте пробоподготовки образцов при высокой информативности и качестве получаемой наглядной информации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимерные смеси. Т. 1 и 2 / Пер. с англ / Под. ред. Д. Пола и К. Бакнелла С. Ньюмена. СПб: Научные основа и технологии. 2009. 1224 с.
2. *Литатов Ю.С.* Межфазные явления в полимерах. – Киев: Наукова думка. 1980. – 260 с.
3. *Большакова А.В., Киселева О.И., Никонорова Н.И., Яминский И.В.* Лабораторный практикум химического факультета МГУ «Сканирующая зондовая микроскопия блок-сополимеров», – М. 2007г., с. 13-14.
4. <http://www.ntmtd.ru/spm-basics/view/capillary-force-between-probe-sample>

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №09-03-98504-р_восток_а и «Программы развития ФГАОУ ВПО «Северо-Восточный федеральный университет» на 2010–2019 годы», проект 2.4.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ И ЦИКЛОДЕКСТРИНОВЫХ ПОДВИЖНЫХ ФАЗАХ

Сумина Е.Г.,^а Сорокина О.Н.,^б Угланова В.З.,^а
Барышева С.В.,^в Прозапас О.Н.^а

^а*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410012, г.Саратов, ул. Астраханская, 83, Институт химии,
e-mail: SuminaEG@yandex.ru*

^б*Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова,
410012, г.Саратов, Театральная пл.,1, e-mail: Sorokina-O-N@yandex.ru*

^в*Энгельский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета,
413100 г.Энгельс, пл. Свободы, дом 17, e-mail: BaryshevaSV@mail.ru*

Методами колоночной и планарной жидкостной хроматографии изучены хроматографические свойства кортикостероидных гормонов (прогестерона, преднизолона, дексаметазона, гидрокортизона) и флавоноидов (кверцетина, рутина) в мицеллярных (МПФ) и циклодекстриновых подвижных (ПФ) фазах. Установлено, что из всех исследуемых систем для определения кортикостероидов как в обращенно-фазовой ТСХ, так и в ВЭЖХ оптимальными подвижными фазами являются мицеллярные растворы анионного ПАВ-додецилсульфата натрия (ДДС), характеризующиеся наибольшей хроматографической эффективностью и селективностью. Найдено, что при хроматографировании кортикостероидов в указанной подвижной фазе число теоретических тарелок возрастает в 2-6 раз, что соответствует пропорциональному уменьшению ВЭТТ, значения ΔR_f между зоной основного вещества и примесей увеличивается в 1.5-2 раза по сравнению с водно-органическими ПФ. Разработаны ТСХ методики оценки степени чистоты исследуемых гормонов в МПФ, а также ТСХ- и ВЭЖХ-методики определения женского полового гормона – прогестерона в лекарственных препаратах. Относительное стандартное отклонение S_r не превышает 0.07. Установлено, что хроматографирование флавоноидов возможно как в нормально-фазовом, так и в обращенно-фазовом режимах ТСХ. Показано, что введение в ПФ ДДС в мицеллярной концентрации также как и в случае гормонов, позволяет улучшить эффективность и селективность разделения сорбатов. Разработаны ТСХ методики раздельного определения кверцетина и рутина в лекарственных препаратах. Относительное стандартное отклонение S_r находится в интервале 0.010-0.012.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ГЕОГРАФИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ И ФАЛЬСИФИКАЦИИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО И ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ МЕТОДОМ МС-ИСП

Третьяков А.В.,^а Амелин В.Г.,^б Подколзин И.В.,^б Абраменкова О.И.^а

^аФедеральный центр охраны здоровья животных (ФГУ «ВНИИЗЖ») 600901, Владимир, мкр. Юрьевец, e-mail: abramenkova@arriah.ru

^бВладимирский государственный университет (ВлГУ) 600000, Владимир, ул. Горького, 87

В основу географической идентификации пищевых продуктов растительного и животного происхождения положен многоэлементный сравнительный анализ с использованием масс-спектрометрии^{1,2} с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП). В настоящее время для географической идентификации и выявления фальсификации вин, чая, фруктовых соков и оливкового масла используют метод «отпечатков пальцев». Успешность реализации техники зависит от выбора подходящих элементов, связанных с геохимией почв места происхождения растительного сырья. Для этой цели подходит ограниченное число элементов, требуется достоверная информация об их соотношениях. Реализация метода осложняется множеством факторов природного и антропогенного характера, таких как климатические условия, близость промышленных производств и т.д.

В данной работе в основу географической идентификации пищевых продуктов растительного происхождения положен многоэлементный сравнительный анализ с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. В качестве геохимических маркеров для различных видов сырья и продукции (мясо, сахар, чай, кофе, масла, соки, вина) выбраны элементы^{3,4}, концентрации которых при анализе образцов отличаются более чем на 50 %. Для повышения достоверности идентификации за счет минимизации погрешности предложен анализ соотношений концентраций макро- и микроэлементов: K/Na, Ti/Ge, Mg/Ca, Rb/Sr, Ni/Co, U/Bi, U/Th, Pb/U, Pd/Ag, Cl/P, Mo/Pd, Li/U, U/Ce, Sr/Zr.

ЛИТЕРАТУРА

1. Талибова А.Г., Колеснов А.Ю. Мясные технологии, 2010, **3**, 52.
2. Sieper H.-P., Kupka H.-J., Williams T., Rossmann A., Rummel S., Tanz N., Schmidt H.-L. Rapid Commun. Mass Spectrom. 2006, **20**, 2527.
3. Franke B.M., Gremaud G., Hadorn R., Kreuzer M. Eur. Food Res. Technol., 2005, **221**, 493.
4. Almeida M.R., Vasconcelos T.S. J. Agric. Food Chem., 2003, **51**, 4788.

О КОЛИЧЕСТВЕННЫХ СООТНОШЕНИЯХ АНАЛИТОВ В ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ МЕТАЛЛОВ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДА СИСТЕМНОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ

Трубачев А.В., Трубачева Л.В., Суханов Е.А.

*Учреждение Российской академии наук Институт
прикладной механики УрО РАН,
426067, Россия, г.Ижевск, ул.Т.Барамзиной, 34, e-mail: ipm@udman.ru*

Метод системной селективности (МСС) в вольтамперометрии элементов III-VI групп периодической системы Д.И. Менделеева предложен ранее¹. Данный метод заключается в обеспечении условий избирательного формирования электроаналитических сигналов либо только на катодном, либо только на анодном участках циклических вольтамперограмм (ЦВА) в минерально-органических средах с высокой сольватирующей способностью. При реализации МСС в практике необходимо знание допустимых значений концентраций составляющих фона и определяемых элементов, которые позволяли бы получать четкие аналитические сигналы депольяризаторов.

В качестве органических составляющих (R) смешанного фона-электролита изучались диметилсульфоксид (DMS) и диметилформамид (DMF), в качестве неорганических (Ac) – хлористоводородная (HCl), серная (H₂SO₄) и ортофосфорная (H₃PO₄) кислоты, применяемые для вольтамперометрического определения галлия, индия, германия, селена, теллура, меди, кадмия, титана, ванадия, ниобия, молибдена и вольфрама. Установлено, что изменение мольных соотношений R : Ac позволяет формировать четкие катодные либо анодные пики тока на ЦВА в следующих концентрационных интервалах для систем:

Ga(III)-In(III)-Ge(IV) DMS(DMF):HCl(H₂SO₄)=(3,0-5,0):(0,5-2,0)

Se(IV)-Te(IV) DMS(DMF):H₂SO₄=(4,0-6,0):(0,5-2,5)

Cu(II)-Cd(II) DMS(DMF):HCl=(4,0-6,0):(0,1-0,4)

Ti(IV)-Nb(V)-Mo(VI)-W(VI) DMS(DMF):H₂SO₄(H₃PO₄)=(5,0-6,0):(3,0-5,0)

V(V)-Mo(VI)-W(VI) DMS(DMF):H₂SO₄=(3,0-5,0):(0,5-2,0)

Применение данных составов дает возможность выделения электроаналитических сигналов ионов указанных элементов при их содержании в пределах от 100 до 500-кратных избытков по отношению друг к другу. Найденные количественные соотношения рекомендованы для применения в аналитической практике для вольтамперометрического определения металлов в средах с высокой сольватирующей способностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трубачев А.В. Журн.аналитич.химии. 2003. Т.58. № 12. С.1264-1270.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АГРЕССИВОСТОЙКОСТИ ЭЛАСТОМЕРОВ В ПЛОСКОНАПРЯЖЕННОМ СОСТОЯНИИ

Тужиков О.О.,^а Медников С.В.,^а Ольшанский О.В.,^б Суворина С.В.^а

^аВолгоградский государственный технический университет,
Волгоград, 400066, ул. Ленина, 28, e-mail: mednikov@vlpост.ru

^бООО «Промышленные исследования и разработки»
Волгоград, 400093, ул. Мясникова, 15, e-mail: pir34@mail.ru

Проведены исследования озоностойкости образцов вулканизатов в зависимости от содержания в материале стабилизатора, в условиях плосконапряженного состояния. Испытания проводились при комнатной температуре на уникальной испытательной установке ТОМ-1000¹, производства ООО «Промышленные исследования и разработки». Условия испытаний: концентрация озона в озono-воздушной смеси 10 мг/л; начальное механическое напряжение в образце не более 1,4 МПа. Были исследованы две партии образцов – АО «Белшина» и ОАО «Волтайр», не содержащие и содержащие в различных количествах противостаритель IPPD. В качестве критерия озоностойкости были выбраны показатели: время до потери образцом 5% исходной жесткости, длительность озонолиза до разрушения образца и количество поглощенного образцом озона за время испытания.

Обнаружено, что все три показателя озоностойкости, предложенные нами, являются структурно-чувствительными, т.к. показывают практически линейную зависимость от количества анитозонанта. Использование предлагаемых критериев озоностойкости позволит повысить качество выпускаемой шинной продукции за счет улучшения контроля содержания в ней стабилизирующих добавок. Реализованный в установке ТОМ-1000 метод может быть использован при разработке новых составов композитов, обладающих улучшенными противокоррозионными свойствами, а также для экспресс контроля готовой продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тужиков О.О., Медников С.В., Желтобрюхов В.Ф., Ольшанский О.В., Инжинова Л.И. «ТОМ-1000» – установка для определения озоностойкости промышленных вулканизатов и резинкордных композитов. Сборник материалов 17 симпозиума «Проблемы шин и резинкордных композитов», Москва, 2006, т. 2. с. 192–201.

ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИТИОФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

Тураев Х.Х., Алимназаров Б.Х., Эшкурбонов Ф.Б., Расулов А.А.

*^aТермезский государственный университет,
190111, Термез, ул. Ф.Ходжаева, 43, e-mail: hhturaev@rambler.ru*

Дитиокислоты фосфора, как все серосодержащие лиганды, взаимодействуют в водной среде с образованием хелатных комплексов только с теми катионами, которые в соответствии с гипотезой аналогии Кузнецова, образуют характерные труднорастворимые в воде сульфиды.

Типичные мягкие и промежуточные кислоты Льюиса: Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Te^+ , Hg^{2+} , Fe^3 , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} , взаимодействуют с $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{PSSH}$ и $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PSSH}$ в водных растворах, в большинстве случаев количественно при комнатной температуре. Платиновые металлы, существующие в водном растворе в устойчивой анионной форме, взаимодействуют количественно при избытке лиганда и нагревании на водяной бане в течении нескольких минут.

Экстракцию изучали спектрофотометрическим методом, используя характерное поглощение комплексов металлов с О-этилметилдитио-фосфоновой, О,О-диизопропилдитиофосфорными кислотами.

Состав экстрагируемых комплексов устанавливали методом изоляционных серий, методом молярных серий, методом молярных отношений наклонов. Обычно, число присоединённых молекул лиганда равно степени окисления металла. Выделенные из экстрактов комплексы, в большинстве случаев, идентичны по составу комплексам, осаждённым в водной среде.

Предлагаемые способы определения палладия, родия и осмия в технических объектах с использованием О-этилметилдитиофосфоновой и О,О-диизопропилдитиофосфорных кислот обладают всеми достоинствами экстракционно-фотометрических методов: высокая чувствительность и точность, избирательность и универсальность, экспрессность и простота выполнения анализа.

Определены оптимальные условия экстракции платиновых металлов, золота и серебра из растворов минеральных кислот с помощью О-метилметилдитиофосфоновых, О-этилметилдитиофосфоновых и О,О-диизопропилдитиофосфорных кислот. Установлен состав экстрагируемых соединений.

Предел обнаружения платины и палладия соответственно составил 1-10 – 2-10 отклонение платины: $\pm 9\text{-}33\%$, палладия: $\pm 8\text{-}20\%$.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ АНИОНИТОМ МП-62

Тураев Х.Х.,^а Худойбергенов У.,^б Бобомуродов Б.А.,^а
Эшкурбонов Ф.Б.,^а Пардаев О.Т.,^а Расулов А.А.

^аТермезский государственный университет,
190111, Термез, ул. Ф.Ходжаева, 43, e-mail: hhturaev@rambler.ru

^бИнститут ядерной физики АН РУз, 200214, Ташкент, пос. Улугбек

В данной работе в качестве концентратора для Pt и Pd выбран элементарный теллур. Теллур является одновременно сорбентом и соосаждителем платины и палладия. Изучена возможность сорбции и соосаждения микроколичеств платины и палладия с помощью их радиоизотопов из кислых растворов (рН=1). Для чего готовились два раствора по 10 мл, содержащие радионуклиды платины (10^{-8} г) и палладия (10^{-9} г). В них вводился элементарный теллур, постепенно увеличивая его количество, изучалась сорбция Pt и Pd в зависимости от введенного количества теллура в раствор. Для полноты сорбций и соосаждения микроколичеств платины и палладия достаточно 10 мг теллура.

Далее изучали потери платины и палладия при отделении их от радиоизотопа золота – 198. Для этого готовили колонку, содержащую (0,5 гр) катионита КУ – 2, заряженную солью Мора, которая способна восстанавливать золото и его радиоизотоп до элементарного состояния и удерживать в фазе катионита. При этих условиях радиоизотопов Pt и Pd от теллура элюат (10 мл раствор рН=1), после отделения радиоизотопа золото пропускали через анионит МП – 62.

Таблица. Сорбция платины и палладия анионом МП – 62 в зависимости от концентрации соляной кислоты

Платина				Палладий			
Введено в раствор		Найдено в элюате		Введено в раствор		Найдено в элюате	
имп/мин	мг	имп/мин	%	имп/мин	мг	имп/мин	%
2050	1,0	512	25	1470	1,0	426	29
2100	2,0	725	35	1480	2,0	533	36
2140	4,0	1070	50	1490	4,0	656	44
2130	8,0	1278	60	1493	8,0	985	66

Результаты сорбции (табл.) показывают, что количественно удерживаются комплексные соединения платины и палладия, а соединения теллура не сорбируются. Анионит, содержащий радиоизотопы платины – 109 исследовали на многоканальном анализаторе. Из данной таблицы видно, что микроколичества платины и палладия количественно сорбируются анионом МП – 62 из слабокислых растворов соляной кислоты.

РАЗРАБОТКА РАДИОАКТИВАЦИОННОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Тураев Х.Х.,^а Худойбергенов У.,^б Салимова З.К.,^а
Касимов Ш.А.,^а Алимназаров Б.Х.,^а Эшкурбонов Ф.Б.,^а
Пардаев О.Т.^а

^аТермезский государственный университет,
190111, Термез, ул. Ф.Ходжаева, 43, e-mail: hhturaev@rambler.ru

^бИнститут ядерной физики АН РУз, 200214, Ташкент, пос. Улугбек

Первые сведения о платиноидности Западного Узбекистана содержатся в работах¹⁻³, где отмечается присутствие платиноидов в хромитовых рудах Тамдинских гор в районе серебро – золоторудного месторождения Косманачи, условно отнесенных к палладистой платине.

Для более глубокого изучения распределения платиноидов в горных породах и рудах этого месторождения, основы которых являются высокого активизирующими элементами, разработана радиоактивационная методика определения Pt и Pd.

Для определения Pt, Pd и Au в пробах необходимо провести полный перевод металлов в раствор и отделить их от высокоактивирующих элементов. Навески для анализа брали по 10г.

Пробу в смеси кислот $3\text{HCl} + \text{HNO}_3$ упаривали до влажных солей, затем добавляли по 10мг Те (коллектор), растворенного в ц.в., благородные металлы, переводили в хлорокомплексы и нагревали до 60°C . Раствор отфильтровывали и вносили 0,1г солянокислого гидразина. Осадок отделяли, переносили в полиэтиленовый пакетик и облучали вместе с эталонами Pt, Pd и Au в тепловом канале атомного реактора 1-2 час. После охлаждения пробу растворяли в присутствии носителя Pt, Pd и Au в ц.в., выпаривали и переводили в хлоркомплексы, затем для отделения золота от Pt, Pd раствор пропускали через колонку, заполненную тефлоном, обработанным 15%-ным ТБФ в бензоле. Элюат обрабатывали в 0,1М HCl и для очистки Pt, Pd от медноактивной меди и других примесей раствор пропускали через КУ-2, выпаривали и измеряли радиоактивность Pt, Pd на многоканальном анализаторе.

Таким образом, используя в качестве коллектора теллур (собира-теля) Pt, Pd и удалось определить Pt, Pd в рудах с повышенным содержанием серебра в месторождениях Центрального Кызылкума.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хамрабаева И.Х. Петролого-геохимические критерии рудоносности магматических комплексов. – Ташкент: Фан, 1969. – 264 с.
2. Ганиев А.Г., Каримкулов Д.У., Рахимов Х.Р. Методы активационного анализа благородных и редких металлов. – Ташкент: Фан, 1977. – 136 с.
3. Ермолаев Н.П., Хорошилов В.Л., Филициян Е.С. и др. Платиноиды в черных сланцах Средней Азии. //Отечественная геология. 1994. – №4, – с. 340-346.

**РАЗРАБОТКА РАДИОАКТИВАЦИОННОЙ МЕТОДИКИ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В СУЛЬФИДНЫХ
МИНЕРАЛАХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОДУКТАХ
УЗБЕКИСТАНА**

**Тураев Х.Х.,^а Худойбергенов У.,^б Эшкурбонов Ф.Б.,^а
Пардаев О.Т.,^а Касимов Ш.А.,^а Бобомуродов Б.Э.,^а
Изатиллаев Н.А.^а**

*^аТермезский государственный университет,
190111, Термез, ул. Ф.Ходжаева, 43,
e-mail: hhturaev@rambler.ru*

*^бИнститут ядерной физики АН РУз,
200214, Ташкент, пос. Улугбек*

Для более глубокого изучения распределения платиноидов в сульфидных минералах и некоторых промпродуктах разработана высокочувствительная методика определения Pt и Pd с предварительным концентрированием их на элементарном теллуре.

Предварительное концентрирование Pt и Pd из сульфидных минералов позволяет брать навеску пробы сравнительно высокой (10г) против (0,1 – 0,5г) прямого облучения. Метод осуществляется следующим образом: берут три пробы сульфидного минерала по 10г добавляют по 15мг соединения теллура (H_2TeO_4) и растворяют в смеси кислот $3HCl$ и HNO_3 . Образовавшийся раствор упаривают до влажных солей. Остаток солей растворяют 2М раствором соляной кислоты и добавляют по 0,1г восстановителя теллура – солянокислого гидразина и нагревают до выпадения элементарного теллура. Концентратор отделяют, промывают водой, высушивают и упаковывают в полиэтиленовые пакетики и облучают вместе с эталоном палладия и платины в тепловом канале атомного реактора в течение 4 часов. Облученную пробу элементарного теллура растворяют в царской водке в присутствии неактивных носителей (Pt, Pd и Au, по 0,5мг) и переводят в хлоридные комплексы, создают 0,3М среду по HCl (объем раствора одной пробы 10мл) для очистки определяемых радиоизотопов Pt-197 и Pd-109 от радиоизотопов золота и других элементов раствор пропускает через колонку содержащую катионит КУ-2 заряженный раствором соли Мора со скоростью 5-6 капель в минуту. Далее для очистки радиоизотопов платины и палладия от радиоизотопа теллура элюат пропускают через колонку содержащую анионит МП-62. Анионит содержащий радионуклиды платины и палладия измеряется на анализаторе.

Таким образом, по разработанной методике проанализировано около 81 проб сульфидных минералов взятых из различных районов и промышленных продуктов Узбекистана.

СОРБЦИЯ ОСМИЯ-185 ИЗ НИТРАТНО-СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ НА ИОНИТАХ ВП-14КР, ВП-1П**Тураев Х.Х., Эшкурбонов Ф.Б., Касимов Ш.А., Расулов А.А.***Термезский государственный университет,
190111, Термез, ул. Ф.Ходжаева, 43, e-mail: hhturaev@rambler.ru*

Известно, что с помощью ионообменников из растворов сложного состава удастся извлечь до 95% осмия. Однако десорбция осмия растворами кислот и КСНС крайне затруднительна. Поэтому поиск других ионообменников и новых методов десорбции с хорошим элюированием представляет определенные трудности.

Сорбцию осмия-185 с помощью амфолита ВП-14КР проводили на сбросных растворах молибденового производства с рН 1-2. Радионуклид ^{185}Os получали облучением металлического осмия в канале реактора потокам тепловых нейтронов. В процессе дистилляции осмия в виде OsO_4 поглощали в NaOH . Раствор $\text{Na}_2^{185}\text{OsO}_4$ в дальнейшем использовали в опытах. Исследования сорбции осмия-185 проводили в статическом и динамическом режимах при комнатной температуре. Равновесная сорбция осмия на амфолите достигается в течение 3-х часового перемешивания.

Максимальная сорбция осмия наблюдалась при соотношении Т:Ж=1:10: осмий сорбируется на 70%, а при соотношении 1:1000 степень извлечения падает до 10,5%, возможно за счёт конкурирующего действия нитрат- и сульфат- ионов, присутствующих в сложном по химическому составу сбросном растворе, содержание которых значительно превышает концентрацию ионов осмия.

Сорбционная емкость амфолита по осмию в зависимости от концентрации осмия колебалась от 0,023 до 0,95 мг/г сорбента. В статическом режиме исследовали десорбцию осмия с амфолита ВП-14КР в зависимости от концентрации гидроксида аммония при соотношении Т:Ж=1:5. С увеличением концентрации NH_4OH от 1 до 6% десорбция осмия растет, соответственно от 15 до 60%.

Сорбцию осмия-185 с помощью анионита ВП-1П проводили из нитратно-сульфатных растворов в статическом режиме при продолжительности перемешивания фаз течение 3 часов. Измеряли скорость счета осмия-185 и определяли степень сорбции осмия анионитом. Сорбция осмия-185 на анионите ВП-1П из растворов при рН 1 составила от 50 до 87%. Десорбцию осмия-185 с анионита ВП-1П проводили в динамическом режиме.

Таким образом, исследована сорбция и десорбция осмия-185 из нитратно-сернокислых растворов на ионитах ВП-1П и ВП-14КР. Относительная погрешность определения 10-15%.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА В СТАЛЯХ С ПОМОЩЬЮ ВРЕМЯПРОЛЕТНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИМПУЛЬСНЫМ ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ

**Усков К.Н.,^а Ганеев А.А.,^а Губаль А.Р.,^а
Мосичев В.И.,^б Першин Н.В.,^б Петров С.Н.,^б
Потапов С.В.,^а Бичаев Е.Б.^б**

^а Санкт-Петербургский государственный университет,
химический факультет, кафедра аналитической химии,
Россия, 198504, Санкт-Петербург, Ст. Петергоф,
Университетский пр., 26,

^б ФГУП НИИ КМ «Прометей»
Россия, 191015, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, 19,
E-mail: The_uk@mail.ru

Задача количественного определения азота в сталях является одной из наиболее приоритетных в современной металлургии в связи с активным использованием азота в качестве легирующего компонента для улучшения ряда характеристик стали – коррозионной стойкости, немагнитности, прочности и т.д. В этих сталях азот используется как основной легирующий элемент, формирующий уникальный комплекс свойств. Повышенный интерес к азоту, как к легирующей добавке в сталях связан также с возрастающей востребованностью супердуплексных нержавеющей сталей, сочетающих в себе чрезвычайно высокие показатели механической прочности и коррозионной стойкости.

Используемые прямые и косвенные методы анализа обладают рядом существенных недостатков. Времяпролетный масс-спектрометр имеет ряд преимуществ перед другими анализаторами, главным из которых является быстрое действие. Оно особенно важно для послыонного анализа, когда ионы, распыленные с одной глубины должны детектироваться одновременно. В настоящей работе предложен вариант прямого определения азота в сталях с помощью времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом. Продемонстрировано успешное применение метода для образцов стали с различным содержанием азота.

Проведено исследование зависимости интенсивности сигнала азота от времени задержки выталкивающего импульса, установлено оптимальное время задержки. Предел обнаружения предлагаемого метода составил 0,03%.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА С 2,3-ДИАМИНОНАФТАЛИНОМ В СЕЛЕНОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ

Фадеева В.П.,^а Панин Д.О.,^б Никуличева О.Н.,^а Тихова В.Д.^а

^а*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН
630090, Новосибирск, пр.Акад.Лаврентьева, 9,
e-mail: fadееva@nioch.nsc.ru*

^б*Новосибирский государственный университет*

В литературе известны многочисленные методы определения селена в различных объектах (рудах, шламах, водах, растительных материалах и др.), однако методов определения селена в селенорганических веществах очень мало, и они достаточно сложные.

В представленной работе использован метод спектрофотометрического определения селена, основанный на образовании пиазоселенолов в результате взаимодействия Se(IV) и ароматических о-диаминов с последующей экстракцией образующегося продукта и измерением его оптической плотности (ОП).

В качестве пробоподготовки применен метод сожжения селенорганических веществ в колбе, наполненной кислородом, в результате чего количественно образуется Se(IV). Для разработки методики определения селена в селенорганических соединениях были исследованы два реагента: 3,3'-диаминобензидин (ДАБ) и 2,3-диаминонафталин (ДАН). Применение ДАБ не дало удовлетворительных результатов, вследствие легкой окисляемости как самого ДАБ, так и образующегося пиазоселенола, а также из-за наличия второй пары аминогрупп. ДАН оказался более подходящим реагентом для определения селена, поскольку он устойчив, содержит одну, а не две пары аминогрупп, а образующийся пиазоселенол обладает большим молярным коэффициентом экстинкции. Была разработана методика определения селена в селенорганических соединениях разнообразного элементного состава с использованием ДАН: подобран интервал pH, время и условия количественного образования пиазоселенола и его экстракции толуолом, оптимальная длина волны для измерений. Измерение ОП проводили на спектрофотометре Cary-50 фирмы Varian при 377 нм. Градуировочный график линейен в интервале концентраций от 0 до 5 мкг/мл селена. Проведено определение селена в ряде ароматических соединений состава C, H, N, O, Se, F, S с содержанием селена до 50%. Относительная погрешность определения менее 2%.

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ
МЕТАЛЛОВ В ОРГАНИЗМЕ БОЛЬШОЙ ВОСКОВОЙ МОЛИ
(*GALLERIA MELLONELLA*) МЕТОДОМ ИСП/МС
ДО И ПОСЛЕ ИММУНИЗАЦИИ**

Федоткина О.С.,^а Пурьгин П.П.,^а Пыцкий И.С.,^б Буряк А.К.^б

^а Самарский государственный университет,
443011, Самара, ул. Академика Павлова, 1, e-mail: elektromodel@mail.ru

^б Учреждение Российской академии наук Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект 31 (4)

Известно, что металлопротеины играют ключевую роль в большинстве биологических процессов. Для организма большой восковой моли (*Galleria mellonella*) известны в настоящее время семь белков, включающих в свой состав металлы (Cu) или взаимодействующих с ними, как с лигандами (Cu, Zn, Ca, Mn/Fe). Важно знать количества и типы металлов, которые данный организм усваивает из окружающей среды и использует в своей жизнедеятельности (в металлопротеоме) и при генерации иммунного ответа.

В данной работе проводили количественный анализ содержания металлов в лиофилизированных белковых экстрактах гемолимфы *Galleria mellonella* методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой ИСП-МС (ICP/MS). Белковые экстракты были получены параллельно от двух групп организмов *Galleria mellonella*: группы, иммунизированной бактериями *E. coli*, и контрольной группы. Обнаружены металлы, присутствующие в обеих группах: Al, Ca, Ti, Mn, Cu, Zn, Rb, Sr, Cs, диапазон концентраций которых в гемолимфе изменяется в широких пределах 2×10^{-2} мг/л (Cs) – 100 мг/л (Ca). Концентрации указанных металлов за исключением Al в иммунизированной и контрольной группах примерно одинаковы. В контрольной группе детектированы металлы: V, Cr, Co, Zr, Ga, Ba, Pb, Bi, концентрации которых в гемолимфе изменялись от 4×10^{-3} мг/л (Bi) до 4.5 мг/л (Cr). Концентрации данных металлов в иммунизированной группе находились ниже пределов обнаружения, диапазон которых составил 7×10^{-6} мг/л (Bi) – 3×10^{-3} мг/л (Cr). Концентрация Al в иммунизированной группе по сравнению с контрольной уменьшилась пятикратно. Относительные погрешности измерения для Cr, Co, Ca, Ti, Zn, Rb составили порядка 10 %, для Cu, Ga, Cs – 15 %, для V, Zr, Pb, Bi, Mn, Sr – 20-25 %. По-видимому, данные металлы задействованы в биологических процессах, происходящих при иммунизации, а уменьшение их количества связано с затратами на осуществление иммунного ответа. Показано, что иммунизация уменьшает содержание металлов в исследованном организме.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЛАЗЕРНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ МОНИТОРИНГА МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ РЕАКТИВНОМ РАСПЫЛЕНИИ ВАНАДИЯ

Хвостиков В.А., Гражулене С.С., Бурмий Ж.П., Марченко В.А.

*Учреждение Российской Академии наук Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
г. Черноголовка, ул. Институтская, д. 6, khvos@iptm.ru.*

Мониторинг состава газовой фазы в тлеющем разряде при изменении условий распыления мишени – катода является актуальной задачей как с аналитической точки зрения для нахождения условий достижения максимальной чувствительности определения, так и с технологической – для обеспечения требуемого состава и качества материала, осажденного из газовой фазы разряда.

В работе изучались процессы, протекающие в газовой фазе тлеющего разряда при магнетронном реактивном распылении ванадия в Ar-O₂ атмосфере: поведение интенсивности и относительного состава флуоресцентных и эмиссионных спектров при изменении параметров тлеющего разряда (напряжения и разрядного тока, давления и состава атмосферы разряда) при непрерывном распылении, а также динамика изменения флуоресцентных спектров при изменении длительности разряда и времени задержки измерения флуоресцентного сигнала в импульсном режиме тлеющего разряда. Показано преимущество флуоресцентного метода для определения молекулярного состава газовой фазы тлеющего разряда по сравнению с эмиссионным методом, выражающееся в лучшем отношении сигнал/шум. Продемонстрированы достоинства магнетронного режима тлеющего разряда по сравнению с диодным (расширение диапазона рабочих давлений газа и увеличение интенсивности флуоресцентных спектров на 1.5-2 порядка). Найдена зависимость интенсивности и относительного состава флуоресцентных и эмиссионных спектров от параметров разряда. Исследована зависимость интенсивностей спектральных линий ванадия и его оксида от парциального давления кислорода в газовой фазе и показан переход поверхности мишени в окисленное состояние при парциальных давлениях кислорода $(3-4) \times 10^{-2}$ Па.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 09-03-00880-а.

ОПЫТ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА И ТОРИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Хохлова И.В., Рощина И.А., Кузьмина Т.Г., Ромашова Т.В.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской Академии Наук, 119991, Москва, ул. Косыгина 19, e-mail: khokhlova.i.v@gmail.com

Определение элементного состава горных пород – одна из наиболее сложных задач рентгенофлуоресцентного анализа [1]. Она обусловлена разнообразием изменений концентраций и комбинаций порообразующих компонентов, составляющих матрицы сложного состава, а так же широким диапазоном изменения концентраций микрокомпонентов. Представляют среди них «тяжелые» элементы U и Th, которые могут быть важными диагностическими признаками при исследовании генезиса горных пород, метеоритного вещества и продуктов моделирования геологических процессов. Не все стандартные образцы состава на U и Th в горных породах имеют аттестованные данные о составе матрицы. Нами была разработана методика определения этих элементов в ненасыщенных слоях с использованием эмпирической α -коррекции уравнений множественной регрессии для расчета концентраций, которые не требуют точного знания макросостава исследуемой пробы т. к. в учете матричного эффекта предложено использовать значения интенсивности аналитических линий характеристического излучения матричных и мешающих элементов.

В качестве аналитических линий выбраны $L\alpha$ -линии флуоресцентного излучения U и Th, интенсивность которых измеряли используя кристалл LiF200 на спектрометре Axios Advanced (PANalytical B.V. Голландия) оснащенная рентгеновской трубкой с Rh-анодом (рабочий режим 60 кВ/ 50 мА).

Пробы готовили в виде таблеток, используя полистирол в качестве связующего вещества. Для калибровки использовали стандартные образцы состава горных пород. Диапазоны определяемых концентраций для U и Th составляют 2-200 г/т и 2-350 г/т соответственно. Учтены матричные влияния и влияния Mo, W, Ni, Sr, Ca, Fe, Th и Mn при определении U и Fe, K, Mg, Rb, Sr, и Si при определении Th.

Пределы обнаружения для U и Th составляют 2ppm.

ЛИТЕРАТУРА

1. P.E. Mori, S. Reeves, C.T. Correia, M. Haukka : Development of a fused glass disc, XRF facility and comparison with pressed powder pellet technique at instituto de Geociencias Sao Paulo University. Revista Brasileira de Geociencias Volume 29, 1999, p. 441-446.

НОВЫЙ ХРОМОГЕННЫЙ БЕНЗОАЗКРАУН-ЭФИР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ

**Царькова М.С.,^a Зайцев С.Ю.,^a Тимонин А.Н.,^a Дмитриева С.Н.,^b
Ведерников А.И.,^b Ушаков Е.Н.,^b Громов С.П.^b**

^a ФГОУ ВПО «Московская государственная академия
ветеринарной медицины и биотехнологии имени К. И. Скрябина»,
109472, Москва, ул. Академика Скрябина 23;
e-mail: marina.tsarkova@gmail.com

^b Центр фотохимии Российской академии наук,
119421, Москва, ул. Новаторов, 7А-1

Одним из перспективных решений проблемы аналитического определения катионов щелочно-земельных металлов стало использование в качестве молекулярных хемосенсоров производных краун-эфиров (КЭ). Такие (КЭ) образуют комплексы с этими катионами и дают возможность регистрировать образование комплекса посредством спектральных методов анализа.¹

Целью данной работы являлась детекция катионов кальция посредством регистрации спектральных характеристик хемосенсорного материала (ХМ) на основе хромогенного бензоаза-18-краун-6-эфира, иммобилизованного в желатиновую матрицу.

Для детекции катионов в водных средах иммобилизовывали КЭ в полимерные матрицы с сохранением селективности и чувствительности КЭ к выбранному катиону. Разработана эффективная методика исследования комплексообразования производного КЭ с катионами кальция с использованием различных растворителей, названная авторами «методом контролируемой диффузии».² Разработана рецептура получения ХМ на основе желатина и иммобилизованных в него производного бензоазкраун-эфира и бензо-18-краун-6-эфира в массовом соотношении 100:1, что позволило достоверно определять катионы кальция в водном растворе от концентрации 5 мМ. Полученные данные подтверждены титриметрическими и спектральными методами и коррелируют с данными по исследованию комплексообразования производных КЭ с катионами металлов в ацетонитриле.³

ЛИТЕРАТУРА

1. Громов С.П., Алфимов М.В. Изв. АН. Сер. хим., 1997, 641.
2. Зайцев С.Ю., Царькова М.С., Тимонин А.Н. Нанотехнологии и охрана здоровья, 2010, 2, 48.
3. Громов С.П. Изв. АН. Сер. хим., 2008, 1299.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Минобрнауки, ГК 02.740.11.0270.

ОЦЕНКА РЕГИОНАЛЬНОЙ ПРИНАДЛЕЖНОСТИ ВИН ПО КОМПЛЕКСУ ОБОБЩЕННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Цюпко Т.Г., Воронова О.Б., Николаева Н.А., Чупрынина Д.А.

*ГОУ ВПО Кубанский государственный университет,
350040, г.Краснодар, ул. Ставропольская, 149, e-mail: tsypko@kubsu.ru*

Применение комплексного подхода в анализе вин позволяет оценить не только их качество, но и вероятность отнесения образцов к группе вин определенной региональной принадлежности. Для этого обычно анализируется массив многочисленных результатов по содержанию и соотношению индивидуальных компонентов вина и проводится сравнение с «условно эталонным» образцом.

В работе представлены исследования по разработке подхода к оценке региональной принадлежности на основе комплексного анализа обобщенных показателей качества вина.

Объектами исследования являлись красные сухие вина «Каберне» и «Мерло», произведенные из винограда, выращенного в Темрюкском и Анапском районах Краснодарского края. При определении суммарных показателей использовали общепринятые в энохимии и оригинальные методики¹. Особое внимание уделено показателю антиоксидантная активность. Обоснован выбор вещества-стандарта и соответствующей размерности выражения определяемой величины. Выявлен вклад содержания антоцианов и лейкоантоцианов, выделенных из вин групп «Каберне» и «Мерло», в величину антиоксидантной активности. Показана достоверность парной корреляции между изучаемыми показателями – суммами полифенольных веществ и лейкоантоцианов, цветовыми характеристиками, антиоксидантной активностью.

Установлено наличие связи между изучаемыми обобщенными показателями для вин исследуемых групп и фактором региональная принадлежность. Показано, что для вин, произведенных из винограда, выращенного в предгорной части, значения антиоксидантной активности и общего содержания полифенолов выше, чем для равнинной. Совокупный анализ обобщенных показателей позволил разделить вина группы «Каберне» в зависимости от района произрастания винограда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цюпко Т.Г., Темердашев З.А., Воронова О.Б., Храпко Н.В. Патент 2282851 РФ, 2006.

Работа при финансовой поддержке РФФИ-юг, проект 09-03-96529.

**МОБИЛЬНАЯ МНОГОЦЕЛЕВАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА****Чернова Р.К., Коссович Л.Ю., Кириллова И.В., Селифонова Е.И.***Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83, chernov-ia@yandex.ru*

Один из новых подходов к проведению внелабораторного анализа «на месте» реализуется с помощью мобильных аналитических лабораторий.

Рассмотрены принципы комплектации и области функционирования такой лаборатории, созданной в рамках развития Саратовского университета как национального исследовательского вуза. *Мобильная лаборатория* (МЛ) ориентирована на решение актуальных эколого-аналитических задач: проведение экологического обследования территорий; периодического контроля и паспортизации источников загрязнения окружающей среды на контролируемом объекте; оценке состояния окружающей среды в зоне чрезвычайной ситуации. Для каждой из вышеуказанных задач определены обязательные объекты контроля, время работы МЛ на объекте, ее производительность, регламент работы. Основными объектами контроля созданной МЛ явились: газовые выбросы, атмосферный воздух, природные и сточные воды, почвы. Мобильная экспедиционная лаборатория «воздух – вода – почва» выполнена на базе автошасси ГАЗ «Садко».

Особенностью приборного комплекса МЛ является его минимизация, сочетающаяся со способностью комплектующего оборудования обеспечить высокую производительность, уровень автоматизации измерений, автономное электропитание. Приведены характеристики установленных в МЛ: автоматического метеокомплекса; автоматических хемилюминесцентных и электрохимических газоанализаторов с устройством обеспечения постоянного расхода газа и температуры для источников микропотока; автоматизированной системы сбора, обработки, интерпретации информации и передачи результатов измерений по каналам связи. Расширяет возможности автоматических анализаторов наличие блоков отбора проб воздуха на специальные фильтры, сорбционные трубки и концентрирующие патроны. Автоматизированный аппаратно-программный комплекс на базе хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2» предназначен для определения углеводов и других органических веществ в воздухе. Представлена автономная портативная рентгенофлуоресцентная система X-5000 Mobil XRF, предназначенная для одновременного контроля до 25 металлов в объектах окружающей среды в течение 30-60 сек.

Приведены данные комплексного обследования с помощью МЛ территории г. Саратова и области.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ АМИНОКИСЛОТ НА ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ С ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННЫМИ ОКСОЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ (II)

Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Челнокова И.А.,
Артамонова М.Л., Будников Г.К.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова КГУ,
420008, Казань, ул. Кремлевская 18, Anna.Gedmina@ksu.ru*

Определение аминокислот и их производных в различных биологических объектах является важной задачей клинической медицины. Среди аналитических методов, применяемых для определения аминокислот, используют вольтамперометрию с химически модифицированными электродами (ХМЭ).

В работе сопоставлены электрокаталитические свойства иммобилизованных полимерных пленок, полученных из тетрасульфоталлоцианина никеля (II) (poly-NiTSPc) и циклама никеля (II) (poly-NiCyclam), и осадка гидроксида никеля (II) при окислении глицина и β-аланина, цистина, цистеина и метионина.

Установлено, что наибольший электрокаталитический эффект при окислении цистина, цистеина и метионина регистрируется на электроде с пленкой poly-NiTSPc, а при окислении глицина и β-аланина – с пленкой poly-NiCyclam и с осадком Ni(OH)₂. В качестве каталитически активных частиц во всех случаях выступают электрогенерированные оксочастицы Ni(III). Большая каталитическая активность пленки poly-NiTSPc по отношению к серосодержащим аминокислотам связана с экстраординацией с центральным атомом металлокомплекса. Показано, что пленка poly-NiTSPc проявляет избирательную медиаторную активность при окислении серосодержащих аминокислот в растворах с различными значениями pH: при окислении цистина и метионина каталитический эффект регистрируется в растворах с pH 9.0, а при окислении цистеина – в растворах с pH 13.0.

Разработаны способы вольтамперометрического определения цистина, цистеина, метионина, а также глицина и β-аланина на полученных ХМЭ. Использование электрокаталитического отклика модифицированных электродов позволяет повысить селективность и чувствительность определений биологически активных соединений. Нижняя граница определяемых содержаний составляет 1×10^{-5} М (для глицина и цистина), 5×10^{-5} М (β-аланина) и 1×10^{-6} М (для цистеина и метионина).

ЭЛЕКТРОДЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТАМИ С НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ ЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ, В ОРГАНИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОАНАЛИЗЕ

Шайдарова Л.Г., Романова Е.И., Челнокова И.А.,
Казакова Е.В., Гедмина А.В., Будников Г.К.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова,
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, Romanova_Katerina@yahoo.com*

Химически модифицированные электроды (ХМЭ) с каталитическими свойствами широко используются в электроаналитической химии. Особый интерес представляют наночастицы благородных металлов, которые обладают специфическими свойствами, отличными от свойств микрокристаллов.

В настоящей работе использованы различные приемы изготовления ХМЭ для формирования наночастиц золота и палладия на поверхности электрода такие как: включение в пленку из полианилина (ПАН), сорбция на самоорганизующийся монослой с концевыми сульфидрильными группами и электроосаждение на углеродные нанотрубки (УНТ). Изучена электрокаталитическая активность полученных композитов при окислении щавелевой (ЩК), аскорбиновой (АК), мочевого (МК) кислот, серотонина (5-ГТ), *l*-дофы, дофамина (ДА) и адреналина (АД).

Сопоставлена каталитическая активность микро- и наночастиц золота и палладия при окислении рассматриваемых биологически активных веществ. Формирование наночастиц палладия и золота на поверхности электрода приводит к увеличению каталитической активности благородных металлов.

Разработаны вольтамперометрические способы определения *L*-дофы, ДА, АД, 5-ГТ, ЩК, АК и МК на композитных электродах с наночастицами золота и палладия. Использование электрокаталитического отклика модифицированного электрода по сравнению с немодифицированным позволяет снизить нижнюю границу определяемых содержаний аналитов на 1-2 порядка.

Установлена возможность определения в нейтральной среде АК, ДА и МК при совместном присутствии на электроде, модифицированном самоорганизующимся монослоем цистамина с наночастицами золота. Этот композитный электрод использовали для вольтамперометрического определения ДА, АК и МК в биологических жидкостях.

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ
И ИНСУЛИНА НА ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ
С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ**

**Шайдарова Л.Г., Челнокова И.А., Махмутова Г.Ф.,
Романова Е.И., Гедмина А.В., Будников Г.К.**

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова,
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, Irina.Chelnokova@mail.ru*

Платиновые металлы и их соединения являются наиболее распространенными катализаторами многих электрохимических реакций. В последнее время особое внимание уделяется углеродным нанотрубкам (УНТ), как новому виду подложки для различных модификаторов.

В настоящей работе сопоставлены электрокаталитические свойства оксидов рутения (RuO_x) и иридия (IrO_x), гексацианорутената рутения (ГЦРР) или кобальта (ГЦРК) и гексацианокобальта кобальта (ГЦКК) или рутения (ГЦКР), электроосажденных на поверхности немодифицированного и модифицированного УНТ стеклоуглеродного электрода, при окислении глюкозы и инсулина, которые являются важными биологическими объектами анализа.

Установлено, что при окислении инсулина каталитическую активность проявляют УНТ, оксиды RuO_x и IrO_x , а также гексацианометаллаты, при окислении глюкозы – ГЦРК и ГЦКР. Катализ проявляется в уменьшении перенапряжения окисления субстрата и увеличении тока окисления медиатора. Осаждение оксидов металлов и гексацианометаллатов на поверхность электродов, модифицированных УНТ приводит к увеличению каталитического эффекта при окислении глюкозы и инсулина. При этом каталитический отклик химически модифицированного электрода (ХМЭ) отличается высокой стабильностью и воспроизводимостью.

ХМЭ с лучшими электродными характеристиками были использованы для определения глюкозы и инсулина. Предложен новый способ вольтамперометрического определения глюкозы и инсулина при совместном присутствии при физиологических значениях pH на ХМЭ на основе УНТ с электроосажденной пленкой из ГЦКР и IrO_x соответственно. Использование ХМЭ позволяет повысить чувствительность определения глюкозы и инсулина и понизить предел их обнаружения до 5×10^{-5} и 1×10^{-8} моль/л соответственно.

ФОТОАКТИВИРУЕМЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ КРАСИТЕЛЬ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ КОНФОКАЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ

Шапошников М.Н.,^а Свищевская Е.В.,^б Генералов А.А.,^а
Зайцев С.Ю.^а

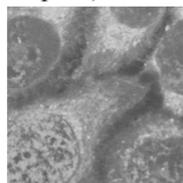
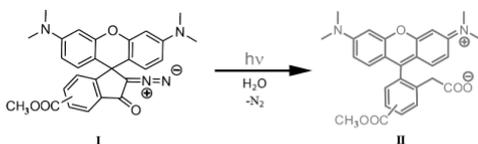
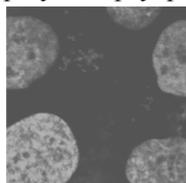
^аФГОУ ВПО «Московская государственная академия ветеринарной медицины
и биотехнологии имени К.И. Скрябина»,

109472 г. Москва, ул. Акад. Скрябина, 23, e-mail: mihan2404@mail.ru

^бИнститут биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина
и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва,

117997, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 16/10

Разработка и применение фотоактивируемых флуоресцентных красителей (ФФК), обладающих селективными свойствами окрашивания тканей, клеток и субклеточных органелл животных, является перспективным и активно развиваемым направлением современной инструментальной биохимии и клеточной биологии. Целью работы являлось исследование фотолиза ФФК в монослое клеток животных с использованием лазерной конфокальной микроскопии¹. Новый ФФК (структура I) синтезирован в рамках совместного проекта В.Н. Беловым и сотрудниками (Макс-Планк-Институт биофизической химии, г. Гёттинген, Германия). Окрашивание клеток (клеточная линия HaCaT) проводилось по методике опубликованной в работе². Фотоактивацию проводили при помощи лазера с длиной волны 408 нм. При фотолизе ФФК (структура I, рис. слева) происходит деструкция светочувствительной diazoacetone группы, в результате образуется флуоресцирующая форма ФФК (структура II, рис. справа).



В ходе работы также был проведен фотолиз ФФК внутри локальной области клетки, дающий возможность регистрации динамики биологических процессов в живых клетках и наблюдения распределения внутриклеточных объектов в реальном времени.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Belov V.N., Wurm C.A., Boyarskiy V.P.* Rhodamines NN: a novel class of caged fluorescent dyes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010. V. 49. P. 3520-3523.

2. *Шапошников М.Н. Бартов М.С., Зайцев С.Ю.* Инновационный метод окрашивания клеток новыми фотоактивируемыми флуоресцентными красителями. *Казань: КГАВМ; 2010, т. 201, с. 360-365.*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Минобрнауки, ГК 02.740.11.5013.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛТРИАЗОЛА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ СЕРЕБРА

Шаулина Л.П.,^а Ермакова Т.Г.,^б Кузнецова Н.П.,^б
Мячина Г.Ф.,^б Мишагина Е.Е.^а

^аИркутский государственный университет, 664003, Иркутск, К. Маркса, 1

^бИркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, Иркутск, Фаворского, 1; E-mail:dekanai@chem.isu.ru

Для выделения и концентрирования ионов серебра из кислых растворов известно применение азотсодержащих комплексообразующих сорбентов. Эффективными сорбентами являются производные винилтриазола, содержащие в полимерной цепи сшивающие агенты с донорными атомами, которые существенно влияют на сорбционную активность.

В статических условиях при комнатной температуре исследованы сорбционные свойства сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) с дивинилбензолом (С1), дивиниловым эфиром диэтиленгликоля (С2), акриловой кислотой (С3), акрилонитрилом (С4) по отношению к катионной и анионной формам серебра. Сорбционная активность сополимеров обеспечивается в основном донорными свойствами атома азота гетероцикла в положении 4. С увеличением концентрации азотной и серной кислот от 1 до 7М происходит снижение сорбции ионов серебра как за счет конкурирующей реакции протонизации по атому азота, так и прочности образующихся комплексов. Донорно-акцепторное взаимодействие доказано ИК и КР спектрами. По отношению к тиосульфатным комплексам серебра $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ сорбенты ведут себя как анионообменники. На примере сорбента С2 показано, что наибольшая сорбция комплекса серебра отмечается при рН 4. Извлечение характеризуется высокой скоростью установления равновесия: время полусорбции составляет от 5 до 10 мин. В табл.1 приведены данные сорбционной емкости (Е, мг/г) и коэффициентов распределения (D), рассчитанные при сорбции из 1М растворов кислот.

Таблица 1. Количественные характеристики сорбции

Сорбент	Содержание азота, %	Е (мг/г), D	
		HNO ₃	H ₂ SO ₄
С1	35,83	180; 2,4 10 ³	325; 2,3 10 ³
С2	23,23	390; 1,5 10 ⁴	370; 1,5 10 ⁴
С3	30,60	320; 7,7 10 ³	300; 1,8 10 ³
С4	29,30	175 1,5 10 ³	115; 2,0 10 ³

Серебро из твердой фазы легко элюируется раствором тиомочевны с дальнейшим его атомно-абсорбционным определением.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ С – РЕАКТИВНОГО БЕЛКА С ПОМОЩЬЮ ПЬЕЗОКВАРЦЕВОГО ИММУНОСЕНСОРА

Шашканова О.Ю., Мелихова Е.В., Ермолаева Т.Н.

*Липецкий государственный технический университет,
398600, г.Липецк, Московская, 30. E-mail: ermolaeva@stu.lipetsk.ru*

В последние десятилетия пьезокварцевые иммуносенсоры нашли широкое применение для определения высоко- и низкомолекулярных соединений из-за высокой селективности, низкой стоимости, простоты эксплуатации. Аналитическим сигналом (Δf) иммуносенсора служит изменение частоты его колебаний вследствие образования иммунного комплекса антиген-антитело на поверхности электрода. Для повышения Δf прибегают к увеличению присоединенной массы, связывая антигены или антитела с частицами различной природы, в том числе наночастицами золота.

Предложен высокочувствительный пьезокварцевый иммуносенсор для определения С – реактивного белка (CRP) в биологической жидкости, изучены закономерности усиления аналитического сигнала сенсора с помощью тиолированных наночастиц золота (AuNPSH).

Для определения CRP в проточно-инжекционном режиме над поверхностью сенсора с иммобилизованными с помощью каликс[6]арена антителами к С-реактивному белку пропускали пробу, содержащую CRP, а затем раствор тиолированных наночастиц золота. Такой прием позволяет многократно использовать покрытие после регенерации рецепторного слоя и обеспечивает проведение до 15 циклов измерения без существенного снижения аналитического сигнала сенсора.

Эффективность взаимодействия С-реактивного белка с тиолированными L-цистамином и 11-меркаптоундеканолам наночастицами золота со средним диаметром 5, 30 и 50 нм оценивали методом пьезокварцевого микровзвешивания. Для этого AuNPSH закрепляли на поверхности электрода сенсора и регистрировали изменение частоты его колебаний при взаимодействии с CRP. Проведенные исследования показали, что применение тиолированных L-цистамином наночастиц со средним диаметром 5 нм способствует формированию максимального аналитического сигнала сенсора, вследствие взаимодействия концевых NH_2 – групп тиосоединения на поверхности AuNPSH, с карбоксильными группами белковых глобул.

Разработанная методика определения CRP характеризуется широким диапазоном определяемых концентраций 0,1–10 мкг/мл и низким пределом обнаружения – 0,06 мкг/мл.

ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКАЯ КУЛОНОМЕТРИЯ: ИСТОЧНИКИ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДА И СПОСОБЫ ЕЕ СНИЖЕНИЯ

Широкова В.И., Маркова И.В.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН,
119991, Москва, ул. Косыгина, 19, e-mail: vishir@yandex.ru*

Международными и отечественными стандартами для аттестации вещества по массовой доле основного компонента рекомендуются первичные измерительные методы, к которым относится метод потенциостатической кулонометрии [1]. Однако, разработанные в настоящее время методики потенциостатического кулонометрического определения основного компонента этим методом, как правило, характеризуются погрешностью и воспроизводимостью на уровне десятых долей процента, что сдерживает внедрение этого метода, например, в практику аттестации благородных металлов. С погрешностью на уровне 0,1-0,3% метод, в том числе и в нашей стране, в настоящее время нашел широкое применение лишь в системе учета и контроля ядерных материалов для определения содержания актинидов [2].

В работе проведен детальный анализ источников погрешности метода потенциостатической кулонометрии. Составлен подробный перечень значимых источников погрешности метода. Определены источники погрешности, не поддающиеся контролю (либо являющиеся случайными, либо меняющимися во времени). Для планирования многофакторного эксперимента для каждого значимого источника погрешности установлены основной уровень и интервалы его варьирования. Для решения задачи оптимизации выбран «пошаговый» подход, как практически более приемлемый. Проведен последовательный поиск экстремума функции отклика без полного описания функции отклика во всей области варьирования факторов. Предложены способы снижения погрешности метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. *W. Richter*. Primary methods of measurement in chemical analysis / Accreditation and Quality Assurance: Journal for Quality, Comparability and Reliability in Chemical Measurement. 1997. V.2. N8. P.354-359.
2. Каталог приборов учета и контроля ядерных материалов. Третье издание. 2009. 416 с. Брукхэвенская национальная лаборатория (БНЛ), Департамент энергетики США, Всероссийский НИИ автоматики (ВНИИА), Россия.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА ДЛЯ БИМОЛЕКУЛЯРНОГО СКРИНИНГА АПТАМЕРОВ К КАСПАЗЕ-7

Шкурина Е.Е.,^а Ефимов Р.В.,^{а,б} Зосимов В.В.^а

^аФГУП «Научный исследовательский институт прикладной акустики»,
141981, Дубна, ул. 9 Мая 7а, e-mail: eshka86@mail.ru

^бМосковская медицинская академия им. И.М.Сеченова, 119991, Москва

Аптамеры – это молекулы одноцепочечной ДНК или РНК длиной 40–100 нуклеотидов, которые имеют способность специфически связывать различные молекулы – от малых лигандов до белков¹. Аптамеры к белкам часто связываются в функционально важных участках молекулы, поэтому на их основе могут быть получены высокоаффинные и специфичные ингибиторы белков-мишеней. Подобные ингибиторы могут использоваться как в фундаментальных исследованиях, так и для создания новых лекарственных средств². Метод отбора аптамеров получил название SELEX.

Для отбора ДНК-аптамеров, проявляющих ингибиторную активность по отношению к каспазе-7 (цистеиновая протеиназа, Мм 70 кДа и рI 5,9), используется метод капиллярного электрофореза. Этот метод позволяет снизить количество раундов селекции, а также определить различные параметры лиганд-белковых взаимодействий³. При этом смесь разделяют в капилляре без использования гелей под высоким напряжением.

При помощи капиллярного электрофореза на приборе «Капель 105М» (Lutex) были отобраны высокоаффинные ДНК-аптамеры к каспазе-7. Они были клонированы в вектор рAL-ГА, которым трансформировали клетки *E. coli* Top 10. Для всех полученных вариантов была определена нуклеотидная последовательность. После этого каждый аптамер был протестирован на наличие у него ингибирующей активности по отношению к каспазе-7. В результате из 19 ДНК-аптамеров было отобрано 5 молекул. В дальнейшем планируется измерить значения IC₅₀ и Kd для полученных ингибиторов и выбрать из них наиболее эффективный. Такой ДНК-аптамер может быть использован в дальнейшем в фармацевтических целях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ellington, A.D., Szostak, J.W. Nature, 1990, 346, 818–822.
2. Proske, D., Blank, M., Buhmann, R., Resch, A. Appl. Microbiol. Bio technol, 2005, 69, 367–374.
3. Berezovski, M., Drabovich, A., Krylova, S.M., Musheev, M., Okhonin, V., Petrov, A., Krylov, S.N. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 3165–3171.

КОНТРОЛЬ ПРИМЕСЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В МАСЛАХ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫМ МЕТОДОМ

Шматко А.Г., Олейникова Ю.А., Гарголин В.П.

ООО «Научно-техническое объединение Сфера»,

г. Сосновый Бор, Ленинградская область, ул. Космонавтов 2, sphere1@sbor.net

Для обеспечения аппаратурного контроля примесей электролитов, попадающих в системы маслоснабжения турбоагрегатов при протечках охлаждающей воды, применен электромембранный метод их извлечения из масла в водную фазу с последующим кондуктометрическим детектированием. Извлечение примесей электролитов, находящихся в масле в виде эмульгированного водного раствора (обратная эмульсия с размером капель в диапазоне от 1 до 200 мкм), осуществляется в проточной двухкамерной двухэлектродной ячейке, в которой контролируемая среда отделена от водной фазы гидрофильной диализной мембраной. Количественное определение примесей электролитов в масле производится по приращению удельной электропроводности водного раствора после прохождения двухкамерной ячейки (на вход ячейки поступает деионизованная вода).

Диализный поток ионных компонентов из обратной эмульсии через мембрану достаточно мал даже при их массовой концентрации в масляной фазе на уровне 100 мг/дм^3 , что не позволяет обеспечить высокую чувствительность метода при анализе масел с различными ионогенными присадками. Это может быть связано с замедленной кинетикой процессов транспорта капель воды к мембране и их коалесценции с пленкой воды на поверхности мембраны. Наложение нормального по отношению к мембране электрического поля приводит к значительной интенсификации переноса электролитов из потока обратной эмульсии в протекающую с другой стороны мембраны водную фазу. Помимо непосредственного влияния электродиализного переноса на транспорт ионов через мембрану, электрическое поле приводит к ускорению процесса коалесценции капель водного раствора соли с пленкой водной фазы на поверхности мембраны за счет их поляризации. Этот эффект широко используется для разрушения обратных эмульсий, например, при обезвоживании нефти. Кроме того, не исключено влияние электрического поля на ускорение транспорта капель водного раствора в примембранном слое масляной фазы, где их конвективный перенос становится слабым (определенная аналогия с электрофорезом в водных средах).

Найденные закономерности процесса (пропорциональность скорости транспорта электролитов градиенту электрического поля и их массовой концентрации в масляной фазе) позволяют применить электромембранный метод для анализа примесей в турбинных маслах и контроля герметичности теплообменного оборудования.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДОЛАМИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Шпигун Л.К., Рябова Н.А., Суранова М.А., Киселева И.Н.

*Учреждение Российской академии наук Институт общей
и неорганической химии им. Н.С. Курнакова,
119991, Москва, Ленинский проспект 31. E-mail: shpigun@igic.ras.ru*

Отличительной чертой современной электроаналитической химии является активное внедрение ее достижений в практику медико-биологических и фармацевтических исследований. Особую привлекательность приобретают методы анализа с использованием композитных электродов. Одним из перспективных направлений фундаментальных работ в этой области является модифицирование поверхности твердых электродов в целях снижения перенапряжения электрохимической реакции, повышение чувствительности и селективности электроаналитического сигнала.

Природные гетероциклические соединения, родственные индолу, представляют собой физиологически чрезвычайно активные вещества, играющие заметную роль в жизнедеятельности живых организмов. Важнейшими представителями этой группы являются аминокислота триптофан и ее производные, такие как триптамин, серотонин и мелатонин. Эти соединения нашли широкое применение в медицинской практике в составе эффективных препаратов с разнообразной фармакологической активностью. Поэтому большой интерес представляет разработка простых и чувствительных методов их определения.

В данном сообщении представлены результаты создания и изучения ХМЭ для определения природных индоламинов. Для изготовления этих электродов использовали композиты, полученные включением многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в полимерные пленки, нанесенные на поверхность стеклоуглеродного электрода (СУЭ). Результаты показали важную роль МУНТ в улучшении функциональных свойств композита. Установлено, что эти свойства существенно зависят от процедуры формирования и химического состава композита, в том числе от включения дополнительных компонентов типа редокс-медиаторов.

Подробно изучены процессы анодного окисления индоламинов на разработанных электродах в зависимости от pH среды. Оптимизированы условия анализа их смесей. МУНТ/Нафшон-СУЭ успешно использован для определения триптофана, серотонина и мелатонина в фармацевтических препаратах и пищевых добавках.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 09-03-00240а).

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ
КОМПЛЕКСОВ ГАДОЛИНИЯ (III)
ВО ФТОРИДНЫХ РАСТВОРАХ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА**

Шумилова М.А., Трубачев А.В.

*Учреждение Российской академии наук
Институт прикладной механики УрО РАН,
426067, Россия, г.Ижевск, ул.Т.Барамзиной, 34, e-mail: mashumilova@mail.ru*

Современное развитие техники и технологий невозможно без применения редкоземельных элементов, в химии которых одно из центральных мест занимает изучение комплексных соединений. Координационные соединения редкоземельных элементов имеют свои особенности, которые могут быть использованы при разработке различных методов анализа РЗЭ¹.

Методами вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала впервые изучены комплексы гадолиния (III), образующиеся в слабокислых фторидных растворах диметилформамида (ДМФ). Исследовано влияние органической и неорганической составляющих фона-электролита на кинетические параметры изучаемого процесса.

Введение в состав фонового электролита ДМФ приводит к смещению потенциала восстановления иона металла в область более отрицательных значений с одновременным ростом величины предельного тока, при этом четкая катодная волна иона-деполяризатора существует в узком диапазоне рН – от 5,20 до 5,55².

Установлено, что в исследуемых условиях процесс электровосстановления комплекса протекает необратимо с участием одного электрона при диффузионно-кинетическом контроле предельного тока. На основе экспериментальных данных определены состав и константы устойчивости смешаннолигандного комплекса гадолиния (III), преобладающего в растворе и разряжающегося на электроде.

Методом инфракрасной спектроскопии исследованы спектры комплексов гадолиния как в растворе, так и в кристаллическом состоянии, проведен их сравнительный анализ на основе сопоставления с ИК-спектром лиганда – диметилформамида. Установлено, что связь иона комплексообразователя с ДМФ осуществляется через атомы кислорода и атом азота, а фторид-ионы являются концевой связью металл – галоген.

ЛИТЕРАТУРА

1. Координационная химия редкоземельных элементов: Учеб. для ВУЗов. – М.: Изд. Моск. ун-та, 1979. – 254 с.
2. Шумилова М.А., Трубачев А.В. Вестн. Удм. ун-та. Сер.Физика. Химия, 2009. С.39-46.

ПРИМЕНЕНИЕ ОДНОКОЛОНОЧНОЙ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ДОБАВОК

**Юсенко Е.В.,^а Янушкевич Е.Н.,^б Польшцева Е.А.,^в
Калякина О.П.,^б Калякин С.Н.^а**

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН,
660049 г. Красноярск ул. К. Маркса, д.42, lena160588@mail.ru

^бИнститут цветных металлов и материаловедения СФУ,
660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 79.

^вЦентр коллективного пользования СФУ,
660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 79.

Актуальной аналитической задачей в настоящее время является определение качества и безопасности пищевых продуктов с использованием многофункциональных методов анализа смесей. В работе изучена возможность применения одноколоночного переносного ионного анализатора PIA-1000 фирмы Shimadzu (Япония), снабженном кондуктометрическим детектором и разделяющей колонкой Shim-pack IC-A1S (4,6×100 мм), для определения органических пищевых добавок в продуктах питания. В работе показана возможность одновременного определения органических пищевых добавок в напитках с использованием переносного ионного анализатора PIA-1000¹.

Оптимизированы условия определения основных регуляторов кислотности: лимонной, винной, фосфорной, яблочной кислот и консерванта – сорбиновой кислоты на фоне многократного избытка хлорид-, нитрат-, сульфат-ионов в напитках, методом одноколоночной ионной хроматографии². Разработанная методика апробирована при анализе консервированных компотов, фруктовых соков, безалкогольных газированных напитков и вин различных производителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юсенко, Е.В. Применение персонального ионного анализатора PIA-1000 для определения регуляторов кислотности в напитках / Е.В. Юсенко, Е.Н. Янушкевич, Е.А. Польшцева // Молодежь и наука: Сборник материалов VI-й Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых [Электронный ресурс] /отв. ред. О.А. Краев. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2011.

2. Лыткин, П.Ю. Программное обеспечение химико-аналитических расчетов / П.Ю. Лыткин, С.Н. Калякин, О.П. Калякина // Вестник КрасГУ. – 2005. №2. С. 39-42.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИСПЛАТИНА И НАЛОКСОНА В ПЛАЗМЕ КРОВИ

Ярошенко Д.В.

*Химический факультет Санкт-Петербургского
Государственного Университета,
198504, Санкт-Петербург, Университетский пр., 26,
crazy_chemist@mail.ru*

При оптимизации процедуры лекарственной терапии, а также изучения фармакокинетики и фармакодинамики крайне важно определение концентрации фармацевтических препаратов в биологических объектах (кровь, ткани, моча). Это основной аналитический этап доклинических и клинических исследований, как новых лекарственных препаратов, так и дженериков. Без данных о биотрансформации невозможно зарегистрировать практически ни один фармацевтический препарат.

Однако наличие даже самой современной аналитической аппаратуры без предварительных стадий пробоподготовки не гарантирует успешного решения данной задачи в связи с многокомпонентностью биологических матриц и очень низким уровнем концентраций аналитов (~0,1 нг/мл). Важным этапом является валидация аналитического метода – экспериментальное доказательство того, что методика пригодна для решения поставленных задач.

Целью данного исследования является разработка биоаналитических методов хромато-масс-спектрометрического определения лекарственных препаратов цисплатин и налоксон в плазме крови. Цисплатин – противоопухолевое цитостатическое средство с широким спектром активности. Налоксон применяется при лечении хронического болевого синдрома у онкологических больных.

Оптимизированы условия электроспрей-ионизации и хроматографического определения каждого из препаратов. Разработана процедура твердофазной экстракции для налоксона и дериватизации для цисплатина. Оба метода валидированы согласно международным требованиям FDA.

С использованием разработанных биоаналитических методов планируется проведение исследований общей токсичности цисплатина при проведении изолированной перфузии легкого, а также биодоступности налоксона при различных вариантах его введения.

Заочные доклады

ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИЙ СОРБЕНТ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПАЛЛАДИЯ(II)

Алиева Р.А., Абилова У.М., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М.

*Бакинский государственный университет, химический факультет
Az1148 Азербайджан, Баку, ул. З.Халилова, 23. u.abilova@mail.ru*

В данной работе был получен новый полимерный сорбент, содержащий фрагменты ацетилацетона. Состав полученного сорбента был изучен методом ИК-спектроскопии. Методом потенциометрического титрования были определены константа ионизации сорбента и константы устойчивости комплексов, образуем ионом Pd(II). Исследование ионизации сорбента показало, что во время ионизации при малых значениях степени ионизации макромолекула переносит, превращения конформации и во время этого превращения было рассчитано изменение свободной энергии Гиббса. Исследуя различные факторы, влияющие на концентрирование было установлено оптимальные условия сорбции Pd(II). Разработанный метод использован для концентрирования Pd(II) из стоматологического сплава, с последующим определением методом спектрофотометрическим методом. Для этого было использовано стоматологический сплав «Супер-КМ» для металлокерамических протезов. (Sn 1,0%; Cu 1,0%; Pd 4,0%; Pt 9%; Au 85%;) Результаты приведены в таблице.

Таблица. Результаты анализа стоматологический сплав «Супер-КМ» для металло-керамических протезов

Концентрация, мкг/мл		Введено	Найдено
Pd(II)	23,5±0,03	0,8	0,78±0,03

СИНТЕЗ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИТИОФЕНОВ

Алхасов С.С.

*Кафедра химии и экологии Технологического института
Южного федерального университета в г. Таганроге,
347928, Таганрог, Ростовская область, ул. Чехова, 2,
ecology2014@yandex.ru*

В настоящее время проблема загрязнения воздушного бассейна становится всё более актуальной в связи со значительным усилением антропогенной нагрузки на окружающую среду. Возникает необходимость в разработке устройств мониторинга содержания опасных газов в воздухе экологических и технологических сред. Среди таких устройств наибольший интерес представляют химические газовые сенсоры (ХГС) на основе органических полимерных материалов, изменяющие в среде того или иного газа одну из своих характеристик: электрическое сопротивление, ёмкость, импеданс, выходную частоту и т.п.¹⁻⁴

Политиофены – электропроводящие сопряженные полимеры, способные обладать высокой газочувствительностью. Существенным преимуществом политиофенов является несложность их синтеза, высокая технологичность и большое количество разных приёмов для модификации структуры и свойств получаемых газочувствительных материалов (ГЧМ), а также простота эксплуатации ХГС на их основе.⁵⁻⁶

К настоящему моменту существует множество методик синтеза политиофенов. Основными способами являются поликонденсация дигалогентиофенов, электрохимическая полимеризация и химическая полимеризация тиофенов. В случае химической полимеризации применяют вещества-окислители, такие как хлорид железа(III), перхлорат железа, перхлорат меди, пероксид водорода и др.^{5,7}

Нами были получены лабораторные образцы ГЧМ на основе политиофеновых тонких плёнок, химически синтезированных на ситалловых подложках. Изготовленные ХГС обнаружили высокую селективность и чувствительность к аммиаку (сопротивление уменьшалось) и изобутиловому спирту (сопротивление возрастало). Численные значения электрического сопротивления варьировались в пределах $10^6 \div 10^8$ МОм в зависимости от специфики получения конкретной плёнки, типа и концентрации анализируемого газа.

Рассмотрены процессы насыщения (при адсорбции молекул газа) и восстановления (при десорбции) ХГС в среде анализируемого газа и воздушной среде соответственно. Также изучен процесс стабилизации, при которой за несколько минут устанавливается равновесное значе-

ние электрического сопротивления. В наиболее перспективных образцах время отклика $\tau_{0,9}$ и время восстановления $\tau_{0,1}$ соответствуют $2 \div 3$ мин и $8 \div 10$ мин соответственно.

Перспективным является построение калибровочных графиков, подбор параметров подложки, модификация получаемых тонких плёнок путём допирования, металлизации, сополимеризации и внедрения различных присадок.^{4,8}

Продолжением данной работы станет как совершенствование существующей технологии получения ГЧМ, так и создание нового метода синтеза, сочетающего преимущества химического и электрохимического способов полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каттралл Р.В. Химические сенсоры. – М.: Научный мир, 2000. – 144 с.
2. Агеев О.А., Мамиконова В.М., Петров В.В., Котов В.Н., Негоденко О.Н. Микроэлектронные преобразователи неэлектрических величин: Учебное пособие. – Таганрог: Изд-во ТРТУ, 2000. – 153 с.
3. Петров В.В., Королев А.Н. Современные полупроводниковые сенсоры контроля газовых сред: Учебное пособие. – Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2009. – 114 с.
4. Воробьёв Е.В., Быкадоров К.В., Тарасов П.А. Влияние хлорида кобальта на газочувствительные свойства полипиррола. // Нанотехнологии – 2010: Труды научно-технической конференции и молодежной школы-семинара. Часть 1. – Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2010. – С. 276 – 277.
5. Schopf G., Koßmehl G. Polythiophenes – Electrically Conductive Polymers. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 1997.
6. Ma X., Li G., Xu H., Wang M., Chen H. Preparation of polythiophene composite film by in situ polymerization at room temperature and its gas response studies. // Thin Solid Films 515 (2006) 2700–2704.
7. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 376 с.
8. Алпатова Н.М., Овсянникова Е.В. Электрохимия и спектрохимия электропроводящих полиотиофенов. // РХЖ, 2005, т. XLIX, №5. – С. 93 – 106.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы», государственный контракт №02.740.11.0122).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В СЫРЬЕ И ПРОДУКЦИИ ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Арыстанбекова С.А., Лапина М.С., Мазепа Е.А.

*Общество с ограниченной ответственностью
«Научно-исследовательский институт природных газов
и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ»,
142717, Московская обл., Ленинский р-н, пос. Развилка,
e-mail: A_Volynskiy@vniigaz.gazprom.ru*

Наличие примесей серосодержащих соединений (ССС) в углеводородной продукции влечет за собой ряд негативных последствий – отравление катализаторов в процессах нефтехимического синтеза, коррозию металлических частей оборудования, образование токсичных оксидов серы при сгорании углеводородного топлива. Применяемые технологии переработки, а также методики анализа углеводородного сырья и продукции ориентированы в основном на сероводород и меркаптаны, хотя там могут содержаться другие ССС – серооксид углерода, органические сульфиды и дисульфиды, тиофен и его производные и т.д. Для усовершенствования применяемых технологий и повышения качества углеводородной продукции необходим контроль содержания ССС различных классов в углеводородных потоках на всех стадиях производства.

В мировой практике определение примесей ССС в углеводородных газах и жидкостях чаще всего проводят методом газовой хроматографии с использованием сероселективных детекторов. Применяемые детекторы отличаются по пределу детектирования, селективности, стоимости и ряду других показателей. Нами разработаны методики определения индивидуальных ССС в серосодержащем сырье и углеводородной продукции с использованием пламенно-фотометрического детектора (ПФД). Так как селективность ПФД сравнительно невысока, существует возможность «гашения» сигнала детектора атомами углерода. Поэтому используемая колонка должна обеспечивать хорошее отделение пиков ССС от пиков углеводородов. Наилучшие результаты получены при использовании колонки GS-GasPro фирмы Agilent.

Разработанные методики успешно опробованы на пробах серосодержащего сырья и углеводородной продукции Оренбургского и Астраханского ГПЗ. Методики гармонизированы с аналогичными международными стандартами в области контроля качества углеводородной продукции и оформляются в виде нормативных документов (СТО Газпром).

НОВЫЙ ВАРИАНТ S-КАМЕРЫ СО СВЕРХМАЛЫМ ГАЗОВЫМ ОБЪЕМОМ

Березкин В.Г., Хребтова С.С.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской Академии Наук, 119991, Москва, Ленинский проспект 29, e-mail: berezkin@ips.ac.ru

Для реализации ТСХ необходимо использовать закрытую камеру, причем, увеличение объема камеры снижает воспроизводимость хроматографических данных. Простая S-камера (Sandwich-chamber) (рис.1), предложенная Шталем имеет расстояние между адсорбционным слоем пластинки и стенкой камеры (d) расстояние ~ 3 мм.

Авторы ожидали, что уменьшение величины d позволило бы снизить роль переходных процессов и ускорить установление равновесия подвижная фаза-пар в S-камере. Полученные экспериментальные данные подтвердили это предположение (рис. 2). График 2 представлен в координатах $t=f(d)$, а также в координатах $N=f(d)$, где N-число теоретических тарелок.

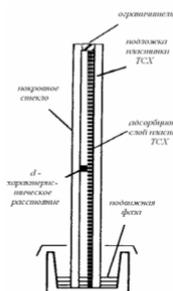


Рис. 1. Схема S-камеры

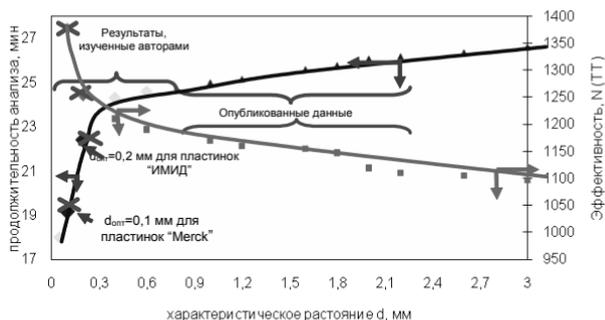


Рис. 2 [1]. Зависимость продолжительности движения подвижной фазы (толуола) и эффективности (N) от величины характеристического расстояния d для пластинок размером 10×10 см.

Как следует из рис.2, уменьшение в S-камере расстояния d до 0,1 позволило увеличить скорость движения подвижной фазы (~ 25 %), а также, увеличить эффективность разделения (~ 20 %) по сравнению с наиболее распространенными данными для S-камер с $d = 2$ мм; сходимость результатов разделения в предложенной камере превышает 95%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Березкин В.Г., Хребтова С.С. Заводская лаборатория, 77, №1, 2011, 4-7.

ФРОНТАЛЬНО-ВЫТЕСНИТЕЛЬНО-ЭЛЮЕНТНАЯ ТСХ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПРИМЕСЕЙ

Березкин В.Г., Чаусов А.В., Банникова А.С.

Учреждение Российской Академии наук
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН
119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 29. e-mail: berezkin@ips.ac.ru

Тонкослойная хроматография (ТСХ) является наиболее простым, эффективным и экономичным методом жидкостной хроматографии. Современная хроматография – это, в основном, элюентная хроматография, хотя часто целесообразно использовать фронтальный и вытеснительный варианты, особенно при определении примесей. Анализ примесей является одним из приоритетных направлений в аналитической химии. Наиболее распространенной стадией при определении примесей является концентрирование¹. Развивая данное направление, нами были предложены новые методы фронтальной, вытеснительной хроматографии для концентрирования примесей.

Интересно отметить, что фронтально-элюентный вариант круговой ТСХ был описан Н.А. Измайловым и М.С. Шрайбер в первой работе по ТСХ². Применение в ТСХ двухстадийного фронтально-элюентного варианта целесообразно, поскольку при разделении соединений методом фронтальной хроматографии происходит не только первичное (достаточно грубое) разделение, но и концентрирование компонентов исследуемой пробы. Использование вытеснительного варианта проявления в ТСХ также приводит к концентрированию разбавленных проб. В данной работе проведена оценка возможности применения фронтально-вытеснительно-элюентного метода в линейной ТСХ (рис. 1) для определения примесей.

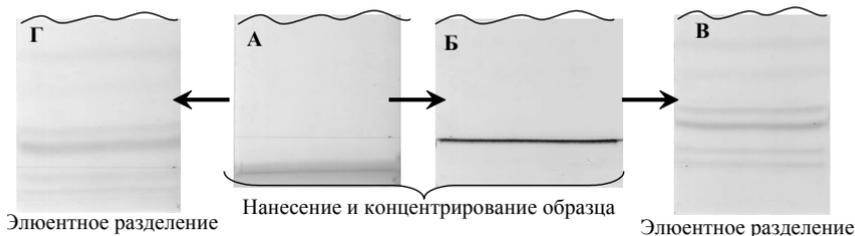


Рис. 1. Схема фронтально-элюентной и фронтально-вытеснительно-элюентной ТСХ: А – хроматограмма при нанесении пробы (фронтальная ТСХ); Б – хроматограмма после концентрирования с использованием вытеснительной ТСХ; В – хроматограмма после разделения сконцентрированной пробы Б; Г – хроматограмма после разделения хроматограммы А.

ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов Ю.А. О химическом анализе и о том, что вокруг него. – М.: Наука, 2004. – 477 с.
2. Березкин В.Г. Журнал аналитической химии. 2008, **63**, 438.

РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ФТОРО- И ФТОРОСУЛЬФАТОЦИРКОНАТОВ

Борозновская Н.Н., Годнева М.М.

¹ *Томский государственный университет, Томск, пр. Ленина, 36,
boroznovskaya@mail.ru*

² *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ
РАН, 184209 Мурманская область, Апатиты, Академгородок 26а,
motov@chemy.kolasc.net.ru*

Методом ТА с привлечением РФА изучено термическое разложение фтороцирконатов M_2ZrF_6 (здесь и далее М – Rb, Cs), $M_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$, $MZrF_5 \cdot H_2O$, $Rb_2Zr_3OF_{12}$, $Cs_2Zr_3F_{14} \cdot 1.5H_2O$, $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$, $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$, $ZnZr_2F_{10} \cdot 7H_2O$; фторосульфатоцирконатов $M_2ZrF_4SO_4$, $Rb_3Zr_2F_9SO_4 \cdot 2H_2O$, $Cs_8Zr_4F_2(SO_4)_{11} \cdot 16H_2O$. Определена рентгенолюминесценция (РЛ) исходных соединений и продуктов их термического разложения (таблица).

Таблица. Продукты термического разложения и их РЛ

Исходное соединение	T, °C	Состав продуктов раз- ложения	Максимум РЛ λ, нм	Интенсивность РЛ,отн. ед.
K_2ZrF_6	20	–	300–310	0.550
	280	–	300–320	0.200
	590	$K_3ZrF_7 + ZrO_2$	Свечения нет	
Rb_2ZrF_6	20	–	350–370	0.450
	300	–	340–350	0.420
$Rb_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$	20	–	320–440	0.005
	220	$RbZrF_5 + RbF$	340–390	0.025
	300	$RbZrF_5 + Rb_2ZrF_6 + ZrF_4$	340–360	0.280
$RbZrF_5 \cdot H_2O$	430	$Rb_2Zr_3OF_{12} + Rb_2ZrF_6$	330–350	0.520
	20	–	360–390	0.220
	120	$\beta-RbZrF_5$	360–390	0.065
$Cs_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$	430	$Rb_2ZrF_6 + Rb_2Zr_3OF_{12}$	360–390	0.550
	20	–	280–480	0.025
	280	$Cs_2ZrF_6 + CsZrF_5$	340–360	0.280
$Rb_2ZrF_4SO_4$	20	–	420–440	0.012
	280	$Rb_2ZrF_4SO_4$	380–390	0.060
$Rb_3Zr_2F_9SO_4 \cdot 2H_2O$	20	–	380–390	0.170
	280	$Rb_2ZrF_4SO_4 + RbZrF_5$	350–360	0.455

Показана зависимость интенсивности РЛ от состава фаз, а также от концентрации в них возбужденных состояний F* и O*.

РАЗДЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРУКТОЗЫ И ГЛЮКОЗЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

**Бычкова А.А.,^а Зыков А.В.,^а Коренман Я.И.,^а
Мокшина Н.Я.,^б Ким К.Б.,^а Чикалова А.М.^а**

*^аВоронежская государственная технологическая академия
394036 Воронеж, пр-т Революции, 19; korenman@vgtu.vrn. ru*

*^бВоенный авиационный инженерный университет
394064 Воронеж, ул. Старых большевиков, 54 А; moksnad@mail.ru*

Жидкостная экстракция остается одним из наиболее распространенных методов пробоподготовки при определении микроколичеств органических соединений разных классов.

Разработана методика экстракционно-хроматографического селективного определения фруктозы и глюкозы в водных растворах. Анализ включает экстракционное концентрирование моносахаридов смесью органических растворителей. Изучена экстракция фруктозы и глюкозы из водно-солевых растворов бинарными смесями гидрофильных растворителей различных классов (эферы уксусной кислоты C₂–C₄, алифатические спирты C₃–C₆ нормального и изомерного строения). Обязательным условием экстракции гидрофильными растворителями является насыщение анализируемой водной пробы электролитом, понижающим растворимость распределяемых веществ в воде и обеспечивающим расслаивание системы. В качестве высаливателя нами применялись сульфат аммония и карбонат калия. Максимальным высаливающим действием по отношению к фруктозе и глюкозе характеризуется сульфат аммония.

Наиболее полное извлечение моносахаридов достигается при экстракции смесью этилацетат – изопропиловый спирт. При этом степень извлечения глюкозы выше 90 %, в то время как фруктоза извлекается не более, чем на 9 %.

Общее содержание углеводов в концентрате определяли по реакции с дихроматом калия в сернокислой среде, измеряли оптическую плотность окрашенного в зеленовато-оранжевый цвет раствора (КФК-2МП, $l = 1$ см, $\lambda = 590$ нм). Фруктозу определяли фотометрически по реакции с резорцином в присутствии этилового спирта и концентрированной HCl ($l = 0,5$ см, $\lambda = 490$ нм). По разности рассчитывали содержание глюкозы.

Методика позволяет отдельно определять моносахариды на уровне микроконцентраций (~ 1 мкг/см³) с погрешностью менее 10 %.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОФИЛИРОВАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ДИАЛИЗА СМЕСИ ФЕНИЛАЛАНИНА И ХЛОРИДА НАТРИЯ

Воробьева Е.А., Васильева В.И., Чегерёва К.Л.

*Воронежский государственный университет,
394006, Воронеж, Университетская пл. 1,
e-mail: vorobjeva_ea@mail.ru*

Для интенсификации массопереноса при диализе через ионообменные мембраны была использована модификация мембран путем профилирования для придания их поверхности определенного геометрического микрорельефа.¹ Профиль мембраны представлял собой совокупность полусфер радиусом 0,5 мм, расположенных на расстоянии 1,5 мм друг от друга в шахматном порядке.²

Установлено, что потоки фенилаланина и хлорида натрия из растворов индивидуальных веществ через сульфокатионообменную мембрану МК-40П с геометрически неоднородной поверхностью в водородной форме были существенно выше потоков через исходную гладкую мембрану МК-40 в области низких концентраций в 3 раза. Интенсификация массопереноса осуществлялась за счет развития межфазной поверхности и турбулизации потока на выступах поверхности геометрически модифицированной мембраны.

Сравнительным анализом экспериментальных данных по переносу фенилаланина и хлорида натрия через мембрану из индивидуальных и смешанных эквимольярных растворов выявлено, что сопряжение потоков приводит к уменьшению скорости массопереноса, как аминокислоты, так и минерального компонента. Сопряжение потоков аминокислоты и минерального компонента в сульфокатионообменной мембране приводило к уменьшению эффективности массопереноса, однако при диализе эквимольярных растворов величина фактора разделения оставалась достаточно высокой $S_F = 8,0$.

Интенсивный массоперенос аминокислоты через мембрану с неоднородной геометрической поверхностью позволяет сократить количество циклов при многократном проведении процесса диализа для получения чистых целевых продуктов. В связи с этим актуальным при диализе смесей становится использование профилированных мембран, поверхность которых имеет определенный геометрический микрорельеф.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Заболоцкий В.И., Лоза С.А., Шарафан М.В.* Патент 2284851 РФ, 2006.
2. *Заболоцкий В.И., Лоза С.А., Шарафан М.В.* Электрохимия, 2005, 41, 1185.

РОЛЬ АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОРГАНИЧЕСКОЙ ГЕОХИМИИ В ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ НА НЕФТЕЗАГРЯЗНЕНИЕ

Глязнецова Ю.С., Зуева И.Н., Чалая О.Н., Лифшиц С.Х.

*Институт проблем нефти и газа СО РАН, 677891, г. Якутск,
ул. Октябрьская, 1, e-mail geochemlab@ipng.ysn.ru*

Нефтепродукты (НП) являются одним из наиболее распространенных загрязнителей окружающей среды. Методы определения загрязнения почв НП рассчитаны, главным образом, на обнаружение свежих разливов легких НП. При разливах нефти или тяжелых НП остаются неучтенными разнообразные гетероорганические соединения (смолистые и асфальтеновые компоненты). Вследствие этого для определения уровня и характера нефтезагрязнения, изучения процессов его трансформации предлагается использовать комплекс аналитических методов органической геохимии: экстракция хлороформом, ИК-Фурье спектроскопия, колоночная жидкостно-адсорбционная хроматография, хромато-масс-спектрометрия.

С позиций органической геохимии данная задача заключается в оценке вклада природной и техногенной (нефтезагрязнение) составляющих в состав органического вещества экстрактов проб почвогрунтов.

По выходу хлороформенных битумоидов (ХБ) проводится количественная оценка загрязнения почвогрунтов относительно естественного геохимического фона (ЕГФ). Метод ИК-Фурье спектроскопии, традиционно используемый для количественной оценки суммарного содержания углеводов (УВ), применяется для определения структурно-группового состава ХБ проб почв. По типу ИК-спектров устанавливается техногенный характер экстрактов, вне зависимости от уровня концентрации НП в почвах.

Метод колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии используется для определения углеводородных и асфальто-смолистых компонентов в составе ХБ. Было установлено, что в составе ХБ проб ЕГФ доминируют смолы и асфальтены, в то время как в ХБ техногенно загрязненных проб преобладают углеводородные компоненты.

Особенности распределения индивидуальных насыщенных УВ, определяются методом хромато-масс-спектрометрии, позволяющим выяснять тип нефтезагрязнителя, изучать процессы трансформации нефтезагрязнения.

Данный подход применим для решения разнообразных экологических задач, связанных с загрязнением окружающей среды НП, включая изучение процессов трансформации НП в почвах, а также для проведения мониторинга, как на объектах нефтегазового комплекса, так и на природных объектах, охраняемых от антропогенных воздействий.

СТОХАСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОГРЕШНОСТЕЙ МЕТОДА ДВОЙНОЙ ДОБАВКИ

Голованов В.И., Боган В.И.

Южно-Уральский государственный университет,
454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина 76, e-mail: vigchel@hotmail.ru

Рекомендации ГОССТАНАДРТА РФ МИ 2336-2003 допускают применение расчетного способа при оценке показателей точности методики. Однако этот алгоритм не учитывает возможности априорного расчета случайных составляющих погрешности. Показано¹, что такую возможность предоставляет метод Монте-Карло, при его компьютерной реализации, например в электронных таблицах. Здесь рассмотрена задача оценки сходимости определения свободной кислоты с рН-электродом по известному способу двойной добавки^{2,3}. Результат определения получают либо численным решением² уравнения связи, либо при интерполяции по предварительно созданной таблице аналитической функции³. План нашего эксперимента включает две стадии: предварительный лабораторный эксперимент, с целью оценки вариаций основных влияющих факторов, и последующее статистическое моделирование с целью уточнения метрологических характеристик метода. Такой подход позволяет сократить затраты на эксперимент и повысить надежность приписанных характеристик точности методики анализа.

Таблица 1. Анализ растворов сильной кислоты при $n = 5$ ($\text{таб}(0.05; 4) = 2.8$)

Задано, мМ	Численное решение			Интерполирование		
	найдено, мМ	$s_r, \%$	t	найдено	$s_r, \%$	t
0.040	0.039	2.7	3.2	0.043	2.7	5.0
0.100	0.096	4.6	2.2	0.109	4.6	4.1
0.200	0.195	3.9	1.3	0.221	4.0	5.3
0.400	0.392	2.3	1.9	0.418	2.4	4.0
0.500	0.493	1.9	1.5	0.520	1.9	4.5

Методом Монте-Карло при $n = 3000$ получена оценка функции $\square = 0.038$ -с с достоверностью аппроксимации $R^2 = 99.96$ %. Тогда как из табл. 1 следует $s = 0.03$ -с при $R^2 = 66$ %. В докладе сравнивают характеристики точности метода двойной добавки, метода градуировки и алкалиметрического метода при определении малых концентраций кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голованов В.И. и др // Вестник ЮУрГУ. Серия Химия. 2010. 4, 27.
2. Brand M.J.D, Rechnitz G.A. //Anal. Chem. 1970. 42. 1172.
3. Камман К. Работа с ионселективными электродами. М.: Мир, 1980.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПЛОТНОСТИ ДВУХСЛОЙНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ Ti/Cr СИСТЕМ

**Горячева Е.М., Машин Н.И., Лебедева Р.В.,
Туманова А.Н., Ершов А.А.**

*Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 5, mashin@chem.unn.ru*

Определение поверхностной плотности двухслойных тонкопленочных систем связана с необходимостью предварительного установления массового коэффициента поглощения первичного излучения рентгеновской трубки и аналитической линии элемента нижнего слоя в верхнем. При изучении Ti/Cr пленочных систем, нанесенных на подложку из поликора, предложен новый подход, основанный на использовании простых в изготовлении унифицированных слоев, получаемых напылением титана на подложку из пленки полимера толщиной 5 мкм. Исследования указанных структур проводились на энергодисперсионном флуоресцентном анализаторе EDX-720 (Rh-анод; 30 кВ; $t_{\text{эксп}} = 60$ с; детектор Si(Li)). Градуировочные зависимости строились с использованием комплектов тонких однокомпонентных пленок Ti и Cr на поликоре, имеющих одинаковую поверхностную плотность для всех ОС, удовлетворяющих критерию «тонкого слоя».

Установлено, что величина фона слоев титана, напыленного на полимер, значительно меньше, чем от аналогичной пленки, нанесенной на поликор. Для устранения наблюдаемого различия при определении поверхностной плотности титана, нанесенного на полимер, под исследуемым образцом размещали чистую подложку из поликора. Флуоресцентное излучение элементов, входящих в состав подложки, не оказывает влияние на флуоресценцию элементов верхних слоев. Полимерная пленка, служащая подложкой для титана, не нарушает пропорциональности между толщиной слоя титана и флуоресценцией его аналитической K_{α} -линии, но ослабляет интенсивность флуоресценции K_{α} -линии нижнего слоя из хрома в Ti/Cr структуре. В связи с этим, величина массового коэффициента поглощения K_{α} -линии нижнего слоя, состоящего из хрома, может быть найдена из соотношения:

$$\alpha_{\text{Cr}K_{\alpha}}^{\text{Ti}} = \ln \frac{I_{\text{Cr}K_{\alpha}}^{\text{полимер}}}{I_{\text{Ti}/\text{полимер}}^{\text{Ti}K_{\alpha}}} / m_{\text{Ti}}$$

Величина поверхностной плотности исследуемых Ti-содержащих структур, рассчитанная с применением вспомогательных пленочных слоев хорошо согласуется с их значениями, полученными общепринятым способом, что свидетельствует о правомерности использования данного подхода при изучении двухслойных структур.

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА БИОПОЛИМЕРОВ**Гурковская Е.А.**

*Московский государственный университет технологий и управления
109803, Москва, Земляной Вал, 73, e-mail: gurkovskaya.elen@mail.ru*

Одним из мощных методов аналитического определения биополимеров является тонкослойная гель-хроматография (ТСГХ). В настоящее время ТСГХ считается важнейшим и эффективнейшим способом разделения белков т.к. отличается рядом необходимых особенностей: сохранение нативных состава и структуры, независимость от pH, температуры и т.д.¹ Тонкослойная гель-хроматография чувствительна, требует минимального количества реагентов, аналитический процесс завершается в течение нескольких часов. Процедура анализа своеобразна, отличается и от колоночной ГПХ, и от техники обычной тонкослойной хроматографии.²

В МГУТУ на кафедре аналитической химии в полном масштабе развивался метод ТСГХ, включая проблемы аппаратуры, пробоотбора, техники и областей применения. Исследованы параметрические зависимости формирования хроматографических зон с учетом квазидиффузионной кинетики процесса и градиента концентрации определяемого вещества. Изучены термодинамические и кинетические процессы конформаций белков и установлены факторы, определяющие конформационную устойчивость белков в воде и смешанных водных растворителях.³ Определена возможность применения ТСГХ в анализе низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений в пищевом сырье и пищевых продуктах. Изучены метрологические характеристики метода и вопросы их регулирования, позволяющие получать воспроизводимые результаты по количественной характеристике молекулярных масс способами оптической денситометрии.⁴

Подтверждены аналитико-методические достоинства метода, установлена возможность аналитической оценки биополимеров, сформулированы основные положения теории ТСГХ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новые методы анализа аминокислот, пептидов и белков. Пер. с англ. под ред. акад. Овчинникова Ю.А. – М.: Мир, 1974. – 287 с.
2. Детерман Г. Гель-хроматография. Пер. с нем. под ред. акад. Хохлова А.С. – М.: Мир, 1970. – 252 с.
3. Гурковская Е.А. Прикладная химия, 2008, т.81, вып.3, 381.
4. Гурковская Е.А., Клячко Ю.А. Сорбционные и хроматографические процессы, 2005, т.5, вып.1, 59.

РОЛЬ ДИХРОМАТА КАЛИЯ В ПРОЦЕССАХ ГЕТЕРОГЕННОГО ФОТОКАТАЛИЗА

Дедков Ю.М.,^а Кельина С.Ю.,^б Цымбал Д.О.^б

^аМосковский государственный областной университет, Москва,
105005, ул Радио, д.10а, j13021936@yandex.ru

^бНациональный университет кораблестроения им. адм. Макарова,
Украина, Николаев, 54025, пр. Героев Сталинграда, 9;

Окислительные свойства дихромата калия широко используются в аналитической практике. Так, недавно предложено использовать этот реагент как скейвинджер, т.е. поглотитель электронов в гетерогенном фотокатализе, где в качестве катализатора чаще всего применяют полупроводниковый нано-TiO₂. При облучении его фотонами УФ диапазона электроны из зоны валентности переходят в зону проводимости, оставляя там положительные вакансии – дырки, являющиеся сильными окислителями. Для предотвращения рекомбинации фотогенерированных пар электрон-дырка в систему и вводят скейвинджеры, например, дихромат-ион.

Была исследована роль дихромат-ионов при фотокаталитическом окислении органических соединений, в частности, глюкозы. Условия эксперимента: мощность УФ-лампы – 9 Вт, $t = 80$ °С, $C(\text{нано-TiO}_2) = 4$ г/дм³, pH – 0,4...0,6, $C_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,01$ моль·дм⁻³. Реакционная смесь поддерживалась в суспендированном состоянии с помощью магнитной мешалки. Процесс контролировался титрованием остаточного количества дихромат-ионов в присутствии ферроина по известной методике².

Способность поглощать электроны проявляется у Cr⁶⁺ только в сильно кислой среде, pH изоэлектрической точки нано-TiO₂ равен 6,25, т.е. в кислых средах поверхность катализатора заряжается положительно, что способствует адсорбции на ней дихромат-ионов и контролю рекомбинации. Поэтому фотокаталитическое окисление рекомендуется проводить при низких pH.

Изучение окисления глюкозы в темновых условиях, т.е. при всех равных условиях, но без освещения и без катализатора показало, что этот процесс в сильноокислых средах проходит на 12 %. Это говорит о том, что в системе УФ-нано-TiO₂-K₂Cr₂O₇ бихромат-ион одновременно проявляет функции как скейвинджера, так и прямого химического окислителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shiyun Ai, Jiaqing Li, Ya Yang, Mengnan Gao, Zhensheng Pan, Litong Jin. Anal. Chim. Acta. 2004, 509, 237.
2. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод, – М.: Химия, 1984. – 448 с.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ СТРОНЦИЯ ПОЛИСТИРОЛ-2-ОКСИ-АЗО-2'-ОКСИБЕНЗОЛОМ

Демина Е.В.,^а Мирошниченко О.В.,^а Басаргин Н.Н.^б

^аКурский государственный университет
305000, г.Курск. ул. Радищева, 33, E-mail: evgeniya-dyomina@yandex.ru

^бИнститут геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН), г.Москва

Исследован процесс сорбции Sr(II) полистирол-2-окси-азо-2'-оксибензолом, сорбент синтезирован в Центральной химической лаборатории ИГЕМ РАН¹. На рис. 1 представлена структура изучаемого сорбента.

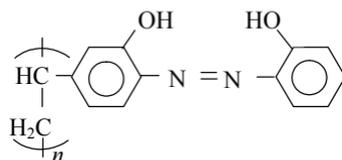


Рис. 1. Полистирол-2-окси-азо-2'-оксибензол

В ходе экспериментальной работы определены интервалы pH оптимальной сорбции ($pH_{\text{опт}}$), pH 50%-ной сорбции (pH_{50}), а также оптимальное время сорбции ($\tau_{\text{опт}}$) при $t=20\pm 2^\circ\text{C}$. График зависимости степени извлечения ($R, \%$) стронция полистирол-2-окси-азо-2'-оксибензолом от pH среды представлен на рис.2.

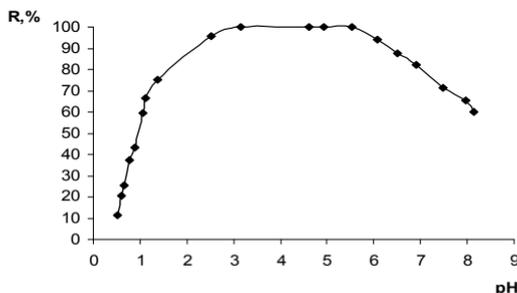


Рис. 2. Зависимость степени сорбции стронция полистирол-2-окси-азо-2'-оксибензолом от pH.

Результаты исследования показали, что максимальная степень сорбции стронция (95-100%) достигается при значениях $pH_{\text{опт}} 2,5 - 5,5$ в течение 60 минут; $pH_{50} - 1,1$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Басаргин Н.Н. и др. Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов. М.: Наука, 1980. С.190.

ХИТОЗАНСОДЕРЖАЩИЕ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ В СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ЖЕЛЕЗА

Ермоленко Ю.В.,^а Гридина Н.Н.,^б Колосова И.Ю.,^а Соколовская А.П.^а

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9, e-mail: uve@muctr.ru

^бМосковский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина, 119991, Москва, Малая Калужская ул, д.1

Хитозан относится к классу водорастворимых полимеров (аминополисахарид) и является полиэлектролитом. Наличие в его макромолекуле большого количества первичных аминогрупп объясняет высокую сорбционную способность хитозана. Его особые свойства – способность его функциональных групп к образованию водородных связей, способность к приобретению избыточного положительного заряда, возможность комплексообразования по аминогруппам, оптическая прозрачность хитозановых пленок – делает его перспективным материалом для спектрофотометрии, в том числе твердофазной.

Известно, что в спектрофотометрии используют модифицирование органических реагентов водорастворимыми полимерами для улучшения аналитических характеристик спектрофотометрических реакций. Нами было изучено влияние хитозана на спектрофотометрические характеристики аналитических реакций железа с реагентами тайрон (Тг) (спектрофотометрия растворов) и феррозин (Fer) (спектрофотометрия растворов и твердофазная спектрофотометрия). Установлено, что в присутствии хитозана в составе анализируемого раствора ($\text{pH} = 4,0$) при спектрофотометрическом определении железа (как в форме Fe(III), так и Fe(II)) с Тг образуются комплексы красного цвета ($\lambda_{\text{max}} = 505 \text{ нм}$). Стехиометрия образующегося в присутствии хитозана комплекса: Fe(III):Тг = 1:3. Зафиксированная нами аналитическая реакция характеризуется существенным увеличением чувствительности по отношению к известной реакции Fe(III) с Тг в кислой среде. Описанная химико-аналитическая система была нами использована для определения содержания обеих форм железа в водопроводной и природной водах. При иммобилизации реагента Fer в полимерную матрицу на основе хитозана получен пленочный чувствительный элемент (ПЧЭ), имеющий отклик на ион Fe(II) ($\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ нм}$). Особенностями полученного нами ПЧЭ является его мгновенный отклик на присутствие ионов Fe(II) в анализе, высокая чувствительность к ионам Fe(II) и возможность управления чувствительностью ПЧЭ путем изменения концентрации реагента в фазе хитозановой матрицы. Перспективы использования ПЧЭ: химическая сенсорика, тест-методы, твердофазная спектрофотометрия.

**ЛОКАЛЬНО-РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ
ПРИ БЫСТРОПРОТЕКАЮЩИХ ПРОЦЕССАХ
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ
МНОГОЧАСТОТНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ**

**Жильцова А.В., Васильева В.И., Шапошник В.А.,
Малыхин М.Д., Акберова Э.М., Рогатнев С.А.**

*Воронежский государственный университет,
394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1, e-mail: Zhiltsova-Ann@mail.ru*

Усовершенствован способ локально-распределительного анализа многокомпонентных растворов методом многочастотной лазерной интерферометрии для измерения *in situ* нестационарных концентрационных полей. Особенностью предложенной схемы и системы регистрации было использование вместо нескольких лазеров с различной длиной волны одного перестраиваемого аргон-криптонового лазера ЛГН-503 с длинами волн 476,5 нм, 488,0 нм, 514,5 нм, 647,1 нм. Это позволяет устранить проблему жестких требований к оптическим характеристикам светоделительного зеркала и точности совмещения нескольких монохроматических пучков света с разной длиной волны для создания луча с одной оптической осью. Исследование нестационарного колебательного концентрационного поля в растворе проводили с использованием интерферометрической установки типа Маха-Цендера, существенные преимущества которой состоят в возможности большого пространственного разведения интерферирующих световых пучков и локализации интерференционной картины в любой произвольной плоскости. Интерференционная картина регистрировалась четырьмя видеокамерами с частотой дискретизации 30 Гц, которая затем была представлена в цифровом виде (фотоснимков или видеосюжетов). Методика расшифровки многочастотных интерферограмм, позволяющая определить раздельно локальные концентрации компонентов в растворе описана ранее.¹⁻²

Преимущества предложенного способа многочастотной лазерной интерферометрии для распределительного анализа растворов заключаются в возможности выполнения точных измерений локальных концентраций в многокомпонентных растворах при быстропротекающих процессах с минимизацией измерительных погрешностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шапошник В.А., Васильева В.И., Сурия Р., Праслов Д.Б. ЖАХ, 1990, **38**, 961-964.
2. Васильева В.И., Шапошник В.А., Григорчук О.В., Малыхин М.Д. Электрохимия, 2002, **38**, 949-955.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ТОКИ ВОССТАНОВИТЕЛЯ В ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

**Зайцев П.М.,^a Красный Д.В.,^b Сурмелева К.В.,^b
Гончаренко Е.А.,^a Соколов В.В.^a**

^aОАО «НИУИФ» (ОАО «Научно-исследовательский институт по удобрениям
и инсектофунгицидам им. проф. Я.В. Самойлова»),
119333, Москва, Ленинский проспект 55/1 стр.1, e-mail: lab@niuif.ru

^bНПП «Эконикс», 119991, Москва, Ленинский проспект 31, стр.4

Метод анодной и катодной инверсионной переменноточковой вольтамперометрии (ИПВА) широко применяется при определении примесей ионов металлов.

В анодной ИПВА аналитический сигнал соответствует величине тока при развертке потенциала электрохимического окисления на поверхности электрода до ионов предварительно осажденных на нем атомов металлов. В присутствии сильного восстановителя в полярографируемом растворе не исключено заметное увеличение аналитического сигнала за счет появления на электроде дополнительного количества атомов металла, образующихся при взаимодействии восстановителя с выделенными при электроокислении активными ионами металла. Наблюдаемый дополнительный ток – каталитический ток восстановителя.

Разработаны методики определения Cu^{2+} при содержании менее ПДК в природных и сточных водах и продуктах производства минеральных удобрений и серной кислоты марки К с применением аскорбиновой кислоты на фоне 0,02М HCl или 0,02М H_2SO_4 .

Вариант катодной ИПВА был применен для разработки методик определения примеси солей марганца (II) и молибдена (VI) в природных и очищенных водах. Методики основаны на осаждении труднорастворимых комплексных соединений $\text{Mn}(\text{OH})_4$ и $\text{Mo}(\text{VI})/(\text{МК})$, (МК – миндальная кислота) на электролите с последующим восстановлением Mn^{4+} до Mn^{2+} , и $\text{Mo}(\text{VI})$ до $\text{Mo}(\text{III})$. Методики обеспечивают определение элементов ниже ПДК.¹

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев П.М., Красный А.В., Сурмелева В.В. VII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды. «Экоаналитика 2009» стр. 97; II-ая международная научно-техническая конференция. Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии. Тезисы докладов Плес 1010 г. стр. 139.; ЖАХ, 2011, т.66 №1, с.61-76.

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ УГОЛЬНО-ПАСТОВЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ В РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТАХ

Засухин А.С., Неудачина Л.К.

Уральский государственный университет им. А.М. Горького,
620000, Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51; azone@uralweb.ru

Применение ионоселективных электродов (ИСЭ) является одним из современных направлений аналитической химии. В последнее десятилетие в данной области особое внимание уделено изучению модифицированных угольно-пастовых электродов (МУПЭ). По сравнению с пленочными мембранными электродами МУПЭ обладает рядом преимуществ: легко возобновляемой поверхностью сенсора, низким омическим сопротивлением мембран электродов и, как следствие, малым временем отклика на определяемый ион.

Целью настоящей работы являлось определение меди в реальных объектах с помощью модифицированного пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном УПЭ.

В качестве первого реального объекта для апробации МУПЭ выступала проба речной воды (р. Исеть). Определение меди проводили методом многократной добавки в среде аммиачно-ацетатного буферного раствора с $\text{pH}=6.5$. В качестве второго объекта для исследования выступал фунгицид «Ордан», пробоподготовка которого была осуществлена по ГОСТ 13200-75. В данном случае было проведено титриметрическое определение меди по реакции с ЭДТА. Результаты ионометрического определения меди в реальных объектах в сравнении с данными ААС представлены в таблице ($n=3, p=0.95$):

Метод	Содержание меди	
	Речная вода, мг/дм ³	Фунгицид «Ордан», г/кг
Ионометрия	0.036±0.002	661.95±19.90
ААС	0.035±0.020	646.41±50.78

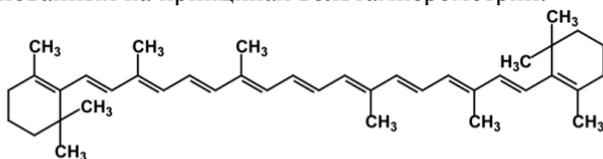
Результаты определения меди двумя методами находятся в хорошем соответствии между собой. Т.о., показана возможность применения изготовленного МУПЭ для определения меди в реальных объектах в широком концентрационном диапазоне: на уровне основного компонента (фунгицид «Ордан») и на уровне микропримесей (вода р. Исеть).

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ β -КАРОТИНА В ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ

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

*Химический институт им. А.М. Бутлерова,
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18, e-mail: Ziyatdinovag@mail.ru*

β -Каротин является важнейшим соединением – предшественником ретинола, необходимым для нормального функционирования всех жизненно важных органов человека. Его структура с системой ненасыщенных сопряженных связей позволяет предотвращать накопление свободных радикалов и активных форм кислорода в живых системах. Поэтому необходим контроль содержания β -каротина в различных объектах, а также разработка новых способов его определения, в том числе и основанных на принципах вольтамперометрии.



Установлено, что β -каротин окисляется на стеклоуглеродном электроде при потенциалах +0,50 и 0,94 В на фоне 0,1 М LiClO₄ в этаноле. Поскольку β -каротин растворяли в дихлорметане, то при внесении его в электрохимическую ячейку с фоновым электролитом получается гетерогенная система при концентрациях более 10 мкМ. Поэтому для формирования гомогенной среды использовали ионогенные и неионогенные ПАВ.

При добавлении ПАВ (цетилпиридиний бромида, додецилсульфата натрия, Brij® 35 и Triton X100) различной концентрации наблюдается смещение потенциала окисления по первой ступени к меньшим значениям (+0,47÷0,48 В) и улучшение ее формы как аналитического сигнала. При этом величина тока окисления не изменяется. Исключение составляет Triton X100, присутствие которого в концентрациях 1÷10 мМ приводит к незначительному увеличению тока окисления β -каротина. Градуировочный график линеен в диапазоне 10÷380 мкМ β -каротина, предел обнаружения составил 8 мкМ.

Разработан способ вольтамперометрического определения β -каротина в ягодах и овощах, основанный на предварительной экстракции дихлорметаном в течение 10 минут.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ В ТЕХНОГЕННОМ СЫРЬЕ

Злобина Е.В., Троеглазова А.В.

*Казахский национальный университет имени аль-Фараби,
050040 Алматы, пр. аль-Фараби, 71, e-mail: zeva65@mail.ru*

Увеличение масштабов потребления рения и его низкое содержание в земной коре приводит к вовлечению в производство «бедных» сырьевых источников. Необходимость контроля содержания рения на всех этапах технологического процесса требует разработки высокочувствительных и экспрессных методик определения металла в техногенном сырье. Важной стадией анализа является пробоподготовка ренийсодержащих образцов, включающая концентрирование определяемого компонента и отделение его от сопутствующих элементов. Эффективным способом концентрирования рения является экстракция нейтральными и анионообменными экстрагентами.

Цель работы – разработка методики экстракционно-рентгенофлуоресцентного определения рения в «бедном» техногенном сырье.

Для анализа использовали стандартный образец состава № 2891-84 (28,2 г/т рения) и образец монгольского концентрата (17,0 г/т рения). Содержание рения определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и рентгенофлуоресцентным методом.

Разложение образцов в закрытой системе с микроволновым нагревом позволило полностью перевести рений в раствор, снизить солевой фон раствора и сократить продолжительность процесса разложения.

Жидкостную экстракцию рения расплавом экстрагента состава 0,15 М бромид тетраоктиламмония – высшие спирты – парафин осуществляли при соблюдении следующих условий: время контакта фаз – 3 минуты; температура – 70-80 °С. Установлено, что рений количественно извлекается при $\text{pH} > 1,5$. За одну стадию экстракции удается сконцентрировать рений в 40-60 раз. Степень извлечения сопутствующих рению элементов (Cu, Zn, Pb, Au, Ag) не превышает 20 % и не оказывает влияния на рентгенофлуоресцентное определение металла.

Для установления градуировочной характеристики использовали градуировочные образцы с содержанием рения в интервале $1,27 \cdot 10^{-4} \% - 3,26 \cdot 10^{-3} \% \text{ масс.}$ Оценены метрологические параметры методики.

Пределы обнаружения и определения рения методом рентгенофлуоресцентного анализа после экстракционного концентрирования металла составляют соответственно $9,75 \cdot 10^{-5} \%$ и $1,27 \cdot 10^{-4} \% \text{.}$ Разработанная методика может применяться в заводских лабораториях.

ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ АНАЛИЗА КИСЛОТ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

**Зыбинский А.М., Ретивов В.М., Красильщик В.З.,
Булатицкий К.К., Санду Р.А.**

*Федеральное государственное унитарное предприятие
«Государственный орден Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский институт химических реактивов
и особо чистых химических веществ «ИРЕА»,
107076, Москва, Богородский вал, д. 3, az89@inbox.ru*

Целью данного исследования является разработка комплекса много-элементных методов анализа высокочистых кислот: HCl, HF, H₂SO₄, HNO₃ с использованием масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой ELAN DRC-e фирмы Perkin-Elmer.

Было установлено, что природа кислоты и ее концентрация оказывают значительное влияние на интенсивность аналитических сигналов элементов-примесей. Это связано в первую очередь с образованием молекулярных ионов, регистрируемых на массах определяемых элементов. Устранение наложений от полиатомных ионов осуществляется при помощи динамической реакционной ячейки (DRC) [1].

Разработаны два варианта анализа особо чистых кислот с использованием масс-спектрометрии. Первый из них – экспрессный, предусматривает разбавление анализируемой кислоты высокочистой водой до концентрации 10 %_{масс.} и ее непосредственный анализ на масс-спектрометре. Этот вариант имеет ряд ограничений, связанных с трудно устранимыми спектральными влияниями матрицы и чистотой разбавителя. Для корреляции матричных влияний применялся внутренний стандарт.

Второй вариант анализа предусматривает упаривание кислот и смыв примесей со стенок выпарной чашки раствором HNO₃ с концентрацией от 1 до 5 %_{масс.} Этот вариант может быть использован также при анализе других жидкофазных объектов, например H₂O₂, органические растворители и др.

Для обоих вариантов анализа проведена оценка аналитических характеристик методов анализа различных особо чистых кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ed. S. M. Nelms. Inductively coupled plasma mass spectrometry handbook / CRC Press: Boca Raton, 2005.

Работа выполнена при поддержке ГК № 02.552.11.7095.

НОВАЯ ЭКОКРИМИНАЛИСТИЧЕСКАЯ И ГЕОЛОГОРАЗВЕДОЧНАЯ МЕТОДИКА ИДЕНТИФИКАЦИИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Ивахнюк С.Г.

*Экспертно-криминалистический центр ГУВД по г. Санкт-Петербургу
и Ленинградской области,
198097, Санкт-Петербург, улица Трефолева 42, e-mail: sgi78@mail.ru*

Нефтяные загрязнения наносят окружающей среде и человеку значительный ущерб.¹ Установить конкретных виновников нефтяных загрязнений не всегда возможно даже тогда, когда имеется всего два потенциальных источника загрязнения (например, два нефтяных танкера в порту). Более того, иногда в случае очевидного источника нефтяного загрязнения трудно доказать его причастность, особенно если пробы отобраны с большим запозданием и уже успели пройти процессы трансформации некоторых классов нефтяных углеводородов.²

Экспериментально апробирована, аттестована и предложена для практического использования природоохранными органами методика выполнения измерений (МВИ) для контроля тяжелых металлов в акваториях морского шельфа, основанная на модернизированном аналитическом методе индуктивно-связанной плазмы с оптической электронной регистрацией.

Предложено использовать разработанную МВИ, как экокриминалистическую для идентификации морских нефтяных скважин-загрязнителей и для поиска нефтяных месторождений на основе выявления синхронного во времени и параллельного превышения в придонной воде в 3 – 10 и более раз соотношений концентраций V и Ni над фоновыми.

Разработанная МВИ позволяет идентифицировать виновника загрязнения с точностью до скважины соответствующего нефтяного месторождения или конкретного нефтеперерабатывающего завода, а также открывает новые возможности для поиска местонахождений нефтеносных залежей на морском шельфе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гумеров Р.С., Абзалов Р.З., Мамлеев Р.А. Борьба с нефтяными загрязнениями окружающей среды. Обзорная информация/Нефтяная промышленность. Борьба с коррозией и защита окружающей среды. – М.: ВНИИОЭНГ, 1987, вып.6. – 55 с.
2. Дмитриев М.Т., Казнина Н.И., Пинигина И.А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. М.: Химия, 1989. – 368 с.

ПРОБОПОДГОТОВКА ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ АНАЛИЗА НА СОДЕРЖАНИЕ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ ДИБЕНЗО-П-ДИОКСИНОВ И ДИБЕНЗОФУРАНОВ

**Карнаухов Ю.А.,^а Шамсутдинова Л.Р.,^{а,б} Хизбуллин Ф.Ф.,^{а,б}
Королева А.В.^{а,б}**

*^аГУП Научно-исследовательский институт безопасности
жизнедеятельности Республики Башкортостан
450005, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. 8 Марта, 12/1
e-mail: sh_lyisan@mail.ru*

*^бГАНУ «Институт нефтегазовых технологий и новых материалов»
450075, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 129/3*

Пробоподготовка образцов для анализа на содержания полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и полихлорированных дибензофуранов (ПХДД/Ф) является сложной аналитической проблемой, так как концентрация диоксинов в исследуемых образцах ничтожно мала.

Нами была изучена пробоподготовка твердых образцов, а именно почвы и пищевых продуктов животного происхождения для анализа на содержание ПХДД/Ф.

Первый этап пробоподготовки состоит в экстракции ПХДД/Ф органическим растворителем на автоматическом экстракторе ASE 350 (Фирма «Dionex», США). Следует отметить, что при экстракции почвы в качестве растворителя используется гексан. Экстракция пищевых продуктов животного происхождения проходит в три ступени. В первые две ступени образец экстрагируется гексаном и дихлорметаном для очистки экстракта от мешающих компонентов (липиды, полихлорированные бифенилы). На третьей ступени для извлечения ПХДД/Ф образец экстрагируется толуолом. Существенной деталью является промывка ячейки после окончания статической экстракции, что позволяет уменьшить потери и, таким образом, повысить степень извлечения анализируемых ПХДД/Ф (до 97%).

Второй этап заключается в пропуске упаренного экстракта через многослойную силикагелевую колонку и флорисильную микроколонку (фирма «Supelco»). При этом сначала данная система колонок промывается гексаном, благодаря чему ПХДД/Ф скапливаются на флорисильной колонке. Последнюю в дальнейшем элюируют дихлорметаном.

Третий этап – анализ на хромато-масс-спектрометре (FOCUS DSQ II, фирма «Finnigan», США) с добавлением к полученному элюату меченного ¹³C₁₂-1,2,3,4-ТХДД.

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ И ВРЕМЕНА РЕЛАКСАЦИИ МОЛЕКУЛ БЕНЗОЛА И АЛКАНОВ

Касимов Р.М., Касимова С.Р.

*Институт химических проблем им.М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана.
Баку, Азербайджан, AZ1143, пр.Г.Джавида 29. E-mail:chem@science.az*

Рассмотрен способ определения дипольного момента μ и времени релаксации τ бензола и алканов, обладающих слабовыраженной дисперсией волн в диапазоне сверхвысоких частот (СВЧ).¹ Он основан на использовании только значений диэлектрических потерь ϵ'' этих жидкостей, измеренными в области дисперсии при двух разнесенных по величине частотах. При этом допускается, что диэлектрические свойства измеряемого вещества в его дисперсионной области описываются уравнением Дебая. Такое допущение позволяет определить по данным двух измерений ϵ''_1 и ϵ''_2 величину времени релаксации τ , а также разности между статическим ϵ_0 и высокочастотным ϵ_∞ значениями диэлектрической проницаемости вещества с дисперсией дебаевского типа. Тогда, при найденной разности $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ величина дипольного момента μ молекулы вещества в жидкой фазе может быть найдена по известному уравнению Онзагера-Кирквуда, в сомножителях которого значения ϵ_0 , ϵ_∞ принимаются равными друг другу, за исключением их разности. Результаты расчета μ и τ молекул бензола и жидких алканов по предложенному способу приведены в таблице. При их проведении использовались литературные данные двух СВЧ измерений ϵ'' этих жидкостей, полученных при температуре 20 °С.²

1	Вещество	Бензол	Гексан	Гептан	Октан	Нонан	Декан
2	τ , 10 ¹² сек	1.20	2.80	3.97	5.13	6.39	7.56
3	μ , дебай	0.10	0.064	0.066	0.068	0.068	0.068

ЛИТЕРАТУРА

1. Шахпаронов М.И. Диэлектрическая радиоспектроскопия. М.: Изд. МГУ. 1996. 332 с.
2. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Изд.МАИ. 1999. 854 с.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ НЕКОТОРЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ РОДА *PINUS*

**Коваленко Н.А., Супиченко Г.Н., Леонтьев В.Н.,
Шутова А.Г., Шишляникова А.А.**

*Белорусский государственный технологический университет
220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13
e-mail: chembstu@rambler.ru*

Эфирные масла представителей рода *Pinus* содержат ценные биологически активные компоненты и широко используются в медицине, поскольку обладают иммуномодулирующими, ранозаживляющими, антимикробными, противовоспалительными свойствами. Важную роль в проявлении лечебных свойств эфирных масел играет оптическая активность входящих в их состав веществ, поскольку оптические изомеры одного и того же соединения могут оказывать различное действие на организм.

Практическое применение в фармакологической практике эфирных масел лекарственных растений возможно при условии, что их состав является постоянным. Однако в действительности качественный и количественный состав эфирных масел зависит от многих факторов, таких как географические и климатические условия произрастания растений, технология переработки растительного сырья и т.д.

Цель настоящего исследования – идентификация и определение энантиомеров α -, β -пиненов, камфена и лимонена в эфирных маслах представителей рода *Pinus* из коллекции Центрального ботанического сада НАН Беларуси методом газожидкостной хроматографии. Эфирные масла получали методом перегонки с водяным паром. ГЖХ-анализ образцов эфирных масел выполнен на хроматографе «Цвет-800» с пламенно-ионизационным детектором с использованием капиллярной колонки Cyclosil В. Идентификацию энантиомеров проводили сравнением времен удерживания стандартных веществ со временами удерживания компонентов пробы. Содержание компонентов вычисляли по площадям газохроматографических пиков без использования поправочных коэффициентов.

Проведенные исследования позволили установить особенности распределения энантиомеров α -, β -пиненов, камфена и лимонена в эфирных маслах некоторых представителей рода *Pinus*. Показано, что количественное соотношение оптических изомеров α -, β -пиненов, камфена и лимонена в эфирных маслах является строго индивидуальной характеристикой каждого вида сосны.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СОВМЕСТНОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

Колесникова С.С., Монахова Ю.Б., Муштакова С.П.

*Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского,
Институт химии, 410026 Саратов, ул. Астраханская, 83
e-mail: KolesnikovaSS@yandex.ru*

Одним из активно развивающихся направлений сегодня являются хемометрические методы анализа и, в частности, метод независимых компонент, реализованный в виде различных алгоритмов. Возможности этих методов чрезвычайно широки. Например, их предлагают использовать в случаях, когда нет стандартных образцов состава или очень сложная матрица объекта¹.

С другой стороны, существует множество различных способов определения металлов. Однако лишь небольшое количество методов позволяет определить одновременно более двух металлов в пробе.

С этой целью алгоритм MILCA² в сочетании со спектрофотометрическим детектированием применен для анализа систем, содержащих металлы Fe, Co, Ni, Cu, Zn.

Спектры растворов солей металлов имеют низкий молярный коэффициент поглощения, поэтому анализ проводится с использованием комплексов этих металлов с 4-(2-пиридилазо)-резорцинолом. Литература по данному реагенту содержит довольно противоречивую информацию. Все это приводит к необходимости дополнительного исследования данных систем и более тщательного определения условий анализа.

В ходе данной работы установлены интервалы pH образования комплексов Zn(II) и Ni(II), зависимость молярного коэффициента поглощения от pH, стабильность комплексов во времени, возможные причины изменения спектров в кислых средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Монахова Ю.Б., Муштакова С.П., Колесникова С.С. Журнал аналитической химии. Т. 65, №6, 2010, С. 601-608.
2. <http://www.klab.caltech.edu/~kraskov/MILCA/>

ВЭЖХ–ОПРЕДЕЛЕНИЕ АТРОПИНА И СКОПОЛАМИНА В ДУРМАНЕ ИНДИЙСКОМ (*DATURA METEL*)

Колычев И.А., Темердашев А.З., Киселева Н.В.

*Кубанский государственный университет,
факультет химии и высоких технологий
350040 Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
E-mail: demiurg89@yandex.ru*

Тропановые алкалоиды, которые содержатся во всех частях растения дурман (*Datura*), а также в красавке обыкновенной (*Atropa belladonna*) извлекаются и применяются при производстве фармацевтических препаратов, обладающих антихолинергическими свойствами. Существующие методики идентификации и определения этих алкалоидов не отличаются высокой экспрессностью и селективностью.

Предложена методика ВЭЖХ–определения атропина и скополамина в дурмане индийском с использованием спектрофотометрического детектора. В качестве подвижной фазы используется фосфатный буфер с добавкой 1% изопропанола (рН = 3,5) и ацетонитрил. Элюирование градиентное, трехступенчатое. Идентификация проводится по спектральным данным и параметрам удерживания на основе сравнения их со стандартными образцами. Для исследования нами выбран дурман индийский (*Datura metel*), который произрастает на территории Краснодарского края как декоративное, а иногда как сорное растение.

Предлагаемая методика позволяет дать оценку содержания индивидуальных атропина и скополамина, нежели используемый в государственной фармакопее (ГФ) метод перманганатометрии, который позволяет определять суммарное содержание алкалоидов. Кроме того, позволит сделать определение алкалоидов экспрессным и менее материалоемким, сохранив при этом высокую степень извлечения определяемых компонентов.

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Коншина Д.Н., Коншин В.В., Артемьева Е.Ю.

*Кубанский государственный университет,
г. Краснодар, ул. Ставропольская 149, jfox@list.ru*

В настоящее время большое внимание уделяется созданию и изучению процессов концентрирования с использованием модифицированных полимерных матриц на основе полистирола, целлюлозы, силоксановых полимеров, содержащих привитые функционально-аналитические группировки или органические реагенты, эффективные для извлечения токсикантов из объектов окружающей среды.

Для создания новых сорбционных материалов нами выбрана целлюлозная матрица. Модифицирование и функционализация матрицы ведется в двух направлениях: это ковалентная иммобилизация и физическое импрегнирование с помощью гидрофобизирующих поверхность реагентов.

Химическое модифицирование целлюлозы осуществлялось через стадию окислительного периодатного расщепления и получения диальдегидного производного, которое в дальнейшем вводят в конденсацию с соединениями содержащими $\text{NH}_2\text{-NH-}$ группу: тиосемикарбазид, аминогуанидин, диаминогуанидин. Реализация такого подхода позволяет получать стабильные по составу сорбционные материалы, устойчивые при использовании их как в динамическом, так и в статическом режимах концентрирования.

Однако введение аналитической группы можно осуществить с помощью импрегнирования. Для закрепления реагента и повышения устойчивости подобных концентрирующих материалов прибегают к гидрофобизации поверхности, с помощью высших карбоновых кислот – стеариновая кислота, спиртов – цетиловый спирт и аминов – *n*-октадециламин. В результате возможно получение большого разнообразия сорбционных материалов, обладающих различной селективностью.

При использовании таких сорбентов возможно как спектроскопическое, так и рентгенофлуоресцентное детектирование концентрируемых на них элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 09-03-01024-а и гранта Президента РФ МК-2665.2011.3

НОВЫЕ ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ВИТАМИНОВ В₂ И В₁₂

Коренман Я.И.,^а Зыков А.В.,^а Мокшина Н.Я.^б

^аГосударственная технологическая академия
394036 Воронеж, пр-т Революции 19, korenman@vgt.a.vrn.ru

^бВоенный авиационный инженерный университет
394064 Воронеж, ул. Старых большевиков, 54 А, moksnad@mail.ru

Витамины группы В долгое время относились к практически неэкстрагируемым соединениям – известен коэффициент распределения витамина В₂ в системе с изобутиловым спиртом (0,47). Цель исследования – разработка экстракционных систем для извлечения витаминов В₂ (рибофлавин и рибофлавин-мононуклеотид) и В₁₂ (цианокобаламин) из водных растворов с последующим спектрофотометрическим определением.

Витамины В₂ и В₁₂ экстрагировали гидрофильными растворителями (алифатические спирты и алкилацетаты) в присутствии высаливателей (галогениды и сульфаты щелочных металлов и аммония), необходимых для образования двухфазной системы. Оптимальные параметры экстракции витаминов достигаются в системах с сульфатом аммония. Для извлечения витаминов применяли индивидуальные растворители и смеси ацетон – изопропиловый спирт при фиксированном соотношении объемов водной и органической фаз. Экстракция смесями растворителей часто приводит к значительному возрастанию коэффициентов распределения по сравнению с аддитивными величинами, это один из известных способов повышения эффективности экстракции органических веществ разных классов.

Для определения витаминов в концентрате применяли метод спектрофотометрии в УФ-области, растворитель – вода. Витамин В₁₂ имеет максимум светопоглощения при 361 нм, В₂ – при 445 нм.

Установлены значительные различия в коэффициентах распределения рибофлавина и рибофлавин-мононуклеотида (19,8 и 0,9 соответственно) в экстракционных системах с ацетоном в соответствии с их различной растворимостью в воде. Рибофлавин-мононуклеотид содержит полярную эфирную группировку фосфорной кислоты, которая обуславливает сильнополярный характер витамина и его большую растворимость в воде.

Показана принципиальная возможность экстракционного извлечения витамина В₁₂ изопропиловым спиртом (коэффициент распределения превышает 2000) и двух форм витамина В₂ из водных растворов с целью последующего спектрофотометрического определения. Разработанные способы позволяют определять витамины В₂ и В₁₂ в водных растворах при концентрациях на уровне 1–30 мкг/см³, характеризуются экспрессностью (продолжительность анализа в пределах 10 мин), надежностью и воспроизводимостью получаемых данных. Относительно невысокая степень извлечения рибофлавин-мононуклеотида (20–25 %) повышается после проведении повторной экстракции в идентичных условиях.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы (г/к № П2264).

**РАЗДЕЛЬНОЕ ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИТАМИНОВ ГРУППЫ В В СМЕСЯХ****Коренман Я.И.,^а Зыков А.В.,^а Мокшина Н.Я.^б**^аГосударственная технологическая академия
394036 Воронеж, пр-т Революции 19, korenman@vgta.vrn.ru^бВоенный авиационный инженерный университет
394064 Воронеж, ул. Старых большевиков, 54 А, moksnad@mail.ru

К приоритетным аналитическим задачам относится создание новых способов разделения и концентрирования биологически активных веществ и их селективного определения. Известно раздельное определение биологически активных веществ методами электродиализа и ВЭЖХ. Однако эти методы характеризуются следующими недостатками: необходимость в высоко классифицированном персонале и применение дорогостоящего оборудования. Цель данного исследования состоит в разработке легковыполнимой и малозатратной методики экстракционного разделения бинарных и тройных смесей витаминов группы В и их последующего раздельного спектрофотометрического определения. Объекты исследования – витамины В₁ (тиамин гидрохлорид), В₂ (рибофлавин) и В₂^{*} (рибофлавин-монопнуклеотид), В₆ (пиридоксин гидрохлорид), В₁₂ (цианокобаламин).

Наиболее эффективные системы для экстракционного разделения витаминов: изопропиловый спирт – сульфат аммония и этиловый спирт – карбонат калия. Установлено, что наиболее полно изопропиловым спиртом разделяется смесь витаминов В₁₂ и В₁, фактор разделения (β) превышает 2000. При этом степень извлечения витамина В₁₂ составляет 95,4 %; в этих же условиях витамин В₁ извлекается не более, чем на 1 %. Высокие факторы разделения получены и для систем, содержащих витамин В₁₂, например 430 и 320 (смеси с витамином В₂^{*} и витамином В₆ соответственно). Предлагаемое аналитическое решение относится и к тройным смесям: В₁, В₆ и В₁₂; В₁, В₂^{*} и В₁₂; В₂^{*}, В₆, и В₁₂; В₁, В₂^{*} и В₆; В₁, В₂ и В₆; $\beta \approx 50$.

Для определения витаминов группы В в равновесных водных растворах применен расчетный метод Фирордта. В интервале концентраций 10–30 мкг/см³ погрешность расчета содержания витаминов в двойных смесях не превышает 5 %, в тройных – не более 10 %.

С применением расчетных уравнений Фирордта нами определены концентрации витаминов группы В в водной фазе после их экстракционного разделения. Метод Фирордта легковыполним, не требует дорогостоящего оборудования и позволяет определять содержание отдельных компонентов в равновесной водной фазе с хорошими метрологическими показателями.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В ЭКСТРАКТЕ НОВОГО НАТУРАЛЬНОГО ПОДСЛАСТИТЕЛЯ

Коренман Я.И.,^а Рудниченко Е.С.^б

^а*Воронежская государственная технологическая академия,
394036, Воронеж, пр. Революции, 19, korenman@vgta.vrn.ru*

^б*ООО «КРЦ» ЭФКО-Каскад», Алексеевка, ул. Фрунзе, 4*

Для решения аналитических и медико-биологических задач возрастающее значение приобретают подсластители натурального происхождения, например якон (*Polymnia sonchifolia* Poir. & Endl). Корнеплоды якона содержат сахара, представленные в основном полифруктозидом инулина, незаменимые аминокислоты, минеральные вещества, антиоксиданты.

Для извлечения органических компонентов из клубней якона нами предложена и запатентована (Пат. № 2345543 Россия) двухфазная система: жидкая фаза (экстрагент – депротеинизированная творожная сыворотка) – твердая фаза (исходный материал – высушенные и измельченные клубни якона).

Методами математического планирования эксперимента установлены оптимальные условия экстрагирования: соотношение объемов твердой и жидкой фаз 1 : 6; степень измельчения клубней якона 2 мм; рН экстрагента 4,4), температура 60 °С; время экстрагирования 60 мин. Для построения математической модели эксперимента применяли центральное композиционное ротатабельное равномерное планирование и полный факторный эксперимент 2⁵ (ПФЭ²⁵),

В полученном экстракте якона определяли содержание незаменимых аминокислот методом капиллярного электрофореза (установке «Капель-105»), углеводов (адаптированный метод Бертрапа), антиоксидантов (метод жидкостной хроматографии с амперометрическим детектором на приборе «ЦветЯуза-01-АА»).

Анализ показал, что в экстракте якона по сравнению с ультрафильтратом творожной сыворотки увеличивается содержание незаменимых аминокислот (лизин, метионин, цистин, треонин, фенилаланин, изолейцин, тирозин, гистидин, аспарагин, глутамин, пролин, аргинин, глицин, лейцин, валин, серин, аланин, триптофан).

Степень извлечения редуцирующих сахаров в экстракт из высушенных клубней якона составляет 74,4 мас.%, инулина – 23,4 мас.%.

Экстракт якона характеризуется высокой антиоксидантной активностью (122 мг/дм³), сопоставимой с бальзамами и рекомендуется для применения в пищевой и фармацевтической промышленности.

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРГИНИНА, ЛИЗИНА И ИЗОЛЕЙЦИНА В ПОЛИАМИНОКИСЛОТНЫХ ПРЕПАРАТАХ

Коренман Я.И.,^а Пахомова О.А.,^а Мокшина Н.Я.,^б Нифталиев С.И.^а

*^аГосударственная технологическая академия
394036 Воронеж, пр. Революции, 19; korenman@vgta.vrn.ru*

*^бВоенный авиационный инженерный университет,
394064 Воронеж, ул. Старых большевиков, 54А, moksnad@mail.ru*

Объекты исследования (алифатические аминокислоты – аргинин, лизин и изолейцин) применяются в различных отраслях промышленности в качестве активных компонентов терапевтических средств и полиаминокислотных препаратов.

Для эффективного извлечения аминокислот применяют гидрофильные растворители, образующие самостоятельную фазу в присутствии высаливателей. Такие растворители обеспечивает не только высокую степень извлечения, но и возможность определения аминокислот в равновесной органической фазе, минуя стадию реэкстракции. Изучена экстракция аргинина, лизина и изолейцина тройной смесью гидрофильных растворителей (бутиловый спирт – этилацетат – ацетон). Разработан и запатентован (пат № 2390010) способ отдельного определения алифатических аминокислот.

Концентрат анализировали на капиллярном электрофорезе «Капель-105» с применением источника высокого напряжения положительной полярности. Содержание тирозина и глицина определяли с помощью встроенного фотометрического детектора (254 нм). Для обработки полученных данных применяли программное обеспечение «МультиХром». Анализ проводили при +23 кВ и 30 °С. Для разделения тирозина и глицина в капилляре в качестве добавки к фоновому электролиту применяли боратный буферный раствор (рН = 9,18). При этом аминокислоты существуют в виде анионов и таутомеров с биполярной ионизированной структурой, поэтому возможно получение электрофореграммы тирозина и глицина с четким разрешением. Установлено, что коэффициенты распределения аминокислот зависят от соотношения компонентов в смеси растворителей. Оптимизирован состав тройной смеси растворителей методом симплекс-решетчатого планирования эксперимента.

При экстракции аргинина, лизина и изолейцина тройной смесью растворителей установлены некоторые общие закономерности процесса, получены высокие коэффициенты распределения, степень извлечения достигает 97-98 %.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МЕДИ (II) ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМ СОРБЕНТОМ

**Магеррамов А.М., Гаджиева С.Р., Джафарова Н.М.,
Гамидов С.З., Бахманова Ф.Н., Мамедова С.Ш.,
Чырагов Ф.М.**

*Бакинский Государственный Университет, Азербайджан
fidan_chem@rambler.ru*

В настоящей работе обсуждаются результаты исследования по извлечению и концентрированию микроколичеств меди полимерным хелатообразующим сорбентом фрагментами тиосемикарбазида.

Использовали реактивы квалификации х.ч. или ч.д.а. Раствор меди, готовили растворением точной навески $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде. Рабочие растворы получали разбавлением исходного. Необходимые значения pH поддерживали растворами HCl, NaOH и аммиачно-ацетатными буферными растворами. Ионную силу создавали рассчитанными количествами KCl. В работе применен новый полимерный хелатообразующий сорбент с фрагментами тиосемикарбазида.

Кислотность раствора контролировали стеклянным электродом на иономере И-130. Концентрации растворов измеряли с помощью атомно-абсорбционного анализатора марки ААС-1N.

Изучена зависимость сорбционной емкости от кислотности раствора. Сорбцию меди (II) выполняли из объема 25 мл раствора. В интервале кислотности pH 4,5-5,5 степень сорбции проходит через максимум. С увеличением концентрации меди в растворе увеличивается количество сорбированной меди, а при концентрации равной $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л становится максимально ($\text{CE}=462$ мг/г).

Известно, что ионная сила раствора существенно влияет на гибкость твердофазной матрицы и состояние функциональных групп аналитического реагента. Поэтому исследована зависимость аналитического сигнала от концентрации раствора KCl в диапазоне 0,1-1,2 М. Отмечено отрицательное влияние увеличения ионной силы раствора на свойства сорбента, что объясняется экранированием координационно-активных групп ионами электролита. Все дальнейшие опыты проводили в растворах с ионной силой 0,2 М (KCl). Сорбционное равновесие достигается в течение 1-го часа контакта раствора с сорбентом.

Изучено влияние разных минеральных кислот (HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) с одинаковыми концентрациями на десорбцию меди (II) из сорбента. Эксперимент показал, что максимальная десорбция меди (II) происходит в перхлоратной кислоте. Разработанная методика применена для определения меди в сточной воде.

СВОЙСТВА И ФУНКЦИИ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ РЕЗИСТИВНЫХ СЕНСОРОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ГАЗОВ И ПАРОВ

Маслов Л.П., Румянцева В.Д., Жукова Ю.К., Федорова Л.Д., Рябов А.С.,* Шилов И.П.*

МИТХТ, Москва, пр. Вернадского, 86; lp.maslov@yandex.ru

**ИРЭ РАН, г. Фрязино МО; ipshilov@ms.ire.rssi.ru*

Примеры уникальной чувствительности природных организмов к разнообразным запахам показывают принципиальную возможность создания их технического аналога. Для реализации такой возможности необходимы материалы, обладающие комплексом свойств, которые должны отвечать ряду трудно совмещаемых в одном устройстве требований.

В качестве структурных компонентов газочувствительных материалов исследованы замещенные металлопорфирины, комплексы оксидов, цикламов, ацидокомплексы, оксополиметаллаты на различных матрицах. Изучено их взаимодействие с газообразными оксидами и гидридами S, C и N. Измерены их электрофизические характеристики и получены корреляции, функционально связанные с содержанием газов в газовой среде.

Для функционирования этих устройств использованы материалы, обеспечивающие последовательность выполнения определенных измерительных функций (ИФ), однозначно обусловленных химической природой чувствительного элемента (ЧЭ). Для выполнения ИФ восприятия газа поверхностью ЧЭ необходимо наличие реакционноспособного активного центра (АЦ) в составе ЧЭ. Эту роль может выполнять ион переходного элемента, входящего в состав подходящего металлокомплекса, который за счет обмена лигандов на компонент газа обеспечивает ИФ возникновения отклика. Преобразование отклика в аналитический сигнал, осуществляется за счет изменения электрофизических характеристик ЧЭ. Передача сигнала в измерительной цепи обеспечивается наличием в составе ЧЭ соединений с системой сопряженных кратных связей, включая структуры с широкой зоной проводимости. ИФ обратимости сигнала, в зависимости от механизма процесса, может обеспечиваться равновесным характером протекающих стадий, либо возможностью протекания катализируемых АЦ реакций взаимодействия между компонентами газовой среды (например, O₂ и газа-восстановителя). Воспроизводимость измерений достигается химической устойчивостью ЧЭ и использованием матрицы, обеспечивающей постоянство размерных характеристик ЧЭ, либо придание материалу пленкообразующей способности за счет длинноцепочечных внешнесферных радикалов.

ЭКСТРАКЦИОННО – ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНИЛИНА С ПРИМЕНЕНИЕМ НОВОГО ХРОМОГЕННОГО РЕАГЕНТА

Маслова Н.В., Коренман Я.И., Суханов П.Т., Хрипушин В.В.

*Воронежская государственная технологическая академия
394036 Воронеж, пр. Революции, 19; korenman@vgta.vrn.ru, maslovanatvl@mail.ru*

Задача исследования состоит в разработке способа определения микроколичеств ванилина в водных средах без применения вреднодействующих органических растворителей. Для решения задачи нами применена экстракция водорастворимыми полиэтиленгликолями (ПЭГ-2000, ПЭГ-5000) и поли-N-виниламидами (поли-N-винилпирролидон, поли-N-винилкапролактан), образующими самостоятельную фазу в присутствии высаливателя (сульфат аммония).

Оптимизирован состав двухфазных водно-полимерных систем. Установлены некоторые закономерности экстракционного концентрирования ванилина. Независимо от структуры, а также свойств полимеров с увеличением их концентрации степень извлечения ванилина возрастает.

Для цветометрического определения ванилина впервые применен хромогенный реагент – таблетки пенополиуретана (ППУ) на основе сложных эфиров, модифицированные диазогруппами при взаимодействии с нитритом натрия в присутствии HCl.

В полученный концентрат помещали таблетку ППУ, при этом она окрашивается в желто-коричневый цвет. Окраска ППУ служит аналитическим сигналом при цветометрическом детектировании. Высушенные таблетки сканировали, изображение выделяли и считывали с применением программы для ПК ImageNM, основанной на цветовой модели RGB и предназначенной для расчета аналитических величин. Считывали окраску таблетки в единицах цвета (пикселях), которая линейно зависит от концентрации ванилина. Наибольший аналитический сигнал характеризуется компонентом R (красный цвет), поэтому для цветометрического определения ванилина применяли эту область видимого цвета. Интенсивность окраски пятна описывали графически, концентрацию аналитов откладывали по оси абсцисс, интенсивность цвета в пикселях – по оси ординат. Для количественного определения ванилина строили градуировочный график в координатах: концентрация ванилина – число пикселей.

Разработанный нами способ позволяет определять ванилин в водных растворах с применением химически устойчивых и легкоотделяемых от других компонентов таблеток хромогенного реагента – диазотированного пенополиуретана. Минимально определяемые концентрации ванилина находятся на уровне $10^{-2} - 10^{-3}$ г/см³.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННЫХ АССОЦИАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНЫХ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ

Мирзаева Х.А., Бюрниева У.Г., Ахмедова М.С.

*Дагестанский государственный университет, Россия,
Республика Дагестан, 367001, г. Махачкала, ул. М.Гаджиева, 43а,
e-mail: ulzana_g@mail.ru*

Получение ионных ассоциатов – один из главных путей модифицирования электроотрицательных внутрикомплексных соединений тяжелыми органическими катионами.¹

Изучены условия образования и экстракции ионных ассоциатов ионов металлов (Mo (VI), W (IV), V(V), Ti(IV), Zr(IV)) с реагентами трифенилметанового ряда и азотсодержащими алкалоидами (Alk).

Установлено, что введение Alk в раствор электроотрицательных комплексов металлов с реагентами приводит к образованию малорастворимых в воде и хорошо экстрагируемых бутанолом ионных ассоциатов. Реагенты и двойные комплексы $(Me-R)^{n-}$ экстрагируются в области pH 1-5, тогда как ионные ассоциаты $[(Me-R)^{n-} \cdot nAlk^+]$ извлекаются в более широкой области pH 1-8. При этом наблюдаются изменения в спектрах поглощения, выражающиеся в резком гиперхромном и батохромном смещении максимумов. Равновесие в системах достигается при 1-2 мин перемешивании и однократной экстракции с максимальной степенью извлечения 96-98%. Определен состав и механизм образования комплексов, их химическая индивидуальность подтверждена методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и термогравиметрии.²

Ионные ассоциаты, полученные путем модифицирования электроотрицательных внутрикомплексных соединений алкалоидами имеют большую практическую значимость. Они могут быть использованы не только для разработки эффективных методов определения металлов, но и в фармакопейном анализе при оценке качества лекарственных препаратов.³

ЛИТЕРАТУРА

1. Саввин С.Б., Штыков С.Н., Михайлова А.В. Успехи химии, 2006, **75**, 380.
2. Мирзаева Х.А., Ахмедова М.С., Ахмедов С.А. Известия высших учебных заведений. Северо-кавказский регион, 2010, **4**, 71.
3. Мирзаева Х.А., Ахмедова М.С., Рамазанов А.Ш., Ахмедов С.А. Журнал аналитической химии, 2004, **59**, 245.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ДУГОВОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВЫХ СОРБЕНТОВ

Моногарова О.В., Осолок К.В.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, e-mail: o_monogarova@mail.ru*

Определение тяжёлых металлов в природных водах является одной из приоритетных задач аналитической химии. В этой области по совокупности аналитических характеристик лидерство удерживают спектроскопические методы. Применение гибридных сорбционно-спектроскопических методик позволяет либо повысить чувствительность определения, либо снизить его стоимость за счёт удешевления стадии измерения аналитического сигнала. При этом наиболее перспективными являются пенополиуретановые (ППУ) сорбенты. Они характеризуются значительной химической и механической устойчивостью, высокими значениями коэффициентов распределения (от 3 до 5 порядков в зависимости от извлекаемой формы элемента) и сорбционной ёмкости. ППУ можно использовать для концентрирования ионов металлов с последующим определением методами атомной спектроскопии и, прежде всего, атомно-эмиссионным (АЭ) методом.

Несмотря на очевидные преимущества указанного гибридного подхода, общее число публикаций в этой области невелико, что обусловлено недостаточным аналитическим эффектом от использования ППУ сорбентов. Во всех работах для атомизации и возбуждения пробы используют индуктивно-связанную аргоновую плазму, что обуславливает необходимость использования трёхстадийной схемы анализа: (1) сорбция, (2) элюирование сорбата небольшим объёмом органического растворителя и (3) определение. К сожалению, стадия десорбции, и соответственно, разбавления аналита, сводит к минимуму преимущество от использования ППУ сорбента. Исключение этой стадии и переход к двухстадийной схеме анализа подразумевает прямое определение металлов в фазе сорбента, а соответственно, атомизацию и возбуждение пробы в дуговом или искровом разряде.

Цель настоящей работы – рассмотрение возможности прямого АЭ-определения тяжёлых металлов на ППУ сорбентах и изучение условий измерения аналитического сигнала для улучшения метрологических характеристик сорбционно-АЭ методик анализа природных вод. Проведение АЭ-измерений с использованием предложенного подхода позволило расширить диапазон линейности градуировочной зависимости, по крайней мере, до двух порядков, а нижняя граница определяемых концентраций для Co, Ni и Pb достигла десятых долей мкг на ППУ сорбенте.

ЦИАНАЛКИЛИРОВАНИЕ – НОВЫЙ МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В АНАЛИЗЕ

Нехорошев А.С.,^а Захаров А.П.,^а Дуннен А.А.,^а Гайко И.И.^б

^аМедицинская академия им. И.И. Мечникова,
195067, СПб, Пискаревский пр.47 e-mail:sangiglab@mail.ru

^бТерриториальный отдел Управления Роспотребнадзора
по городу Санкт-Петербургу, в Приморском, Петроградском,
Курортном, Кронштадском районах Санкт-Петербурга,
197198, СПб, ул. Большая Пушкарская, д.18

Протонные растворители широко используются в количественном химическом анализе в процессах жидкостной экстракции, методе ВЭЖХ, однако их использование осложнено антибатным сочетанием селективности и растворяющей способности, что снижает эффективность извлечения или разделения. Одним из методов повышения эффективности является алкилирование протонных растворителей, которое при метилировании приводит к росту липофильности метанола в 6,6 раза и снижению селективности для системы гексан-бензол в 1,2. Наличие цианметиленового, цианэтиленового, цианпропиленового фрагментов в бензене по сравнению с введением нитрильной группы снижает эффективность фенилацетонитрила в связи с наличием СН – кислотности, сохраняет – в фенилпропионитриле, и уменьшает в 2 раза в фенилбутиронитриле за счет возрастания гидрофобности, характеризуемой константой Hansch(P). Поэтому цианэтилирование протонных растворителей должно привести к росту эффективности за счет снижения энтальпии ассоциации растворителя.¹ Гидрофобность цианэтильных производных алифатических одноатомных спиртов описывается зависимостью $\lg P = -7,435 \lg V_b/V_6 + 7,724$; с коэффициентом корреляции $r=0.954$. Поскольку цианэтилирование приводит к образованию как минимум двух реакционных центров, одним из которых являются атомы С, примыкающие к цианидному азоту, а место нахождения других зависит от структуры протонного фрагмента молекулы, нами синтезировано и исследовано в качестве экстрагентов аренов 58 цианэтилированных производных алифатических, ароматических и гетероциклических С-Н, N-Н, O-Н и S-Н кислот. Установленные закономерности влияния структуры протонного фрагмента молекулы на селективность и растворяющую способность позволяют обоснованно выбрать эффективный растворитель для экстракции и ВЭЖХ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Захаров А.П., Маймулов В.Г., Даригапов Б.Б. и др. Патент 2168170 РФ, 2003.
Работа при финансовой поддержке ООО «КИНЕФ», договор 11-2010-н.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ГАЗО-МЕЗОФАЗНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Платонов В.И., Солдатенко Е.В.

*Самарский государственный университет,
443011, г. Самара, ул. Академика Павлова 1, e-mail: onuchak@ssu.ru*

Одной из актуальных задач органического синтеза и связанных с ним отраслей промышленности является распознавание структурных и оптических изомеров. Газовая хроматография (ГХ) с жидкокристаллическими (ЖК) сорбентами на основе *ахиральных* и *хиральных* мезогенов является высокоселективным изомерспецифическим методом анализа. Использование насадочных колонок с ЖК сорбентами не всегда даёт хорошо разделённые пики изомеров на хроматограмме, что затрудняет проведение количественного анализа смеси. Известно, что внешнее электрическое поле (600–1800 вольт) изменяет ориентацию длинных осей молекул ЖК, нанесённых на твёрдый носитель, и способствует их большей упорядоченности. При этом также возникает эффект необратимой (на период действия электрического поля) сорбции некоторой части пробы полярных органических аналитов на межфазных границах сорбента, что приводит к уменьшению площади хроматографического пика. Этот эффект, очень чувствительный к строению молекул аналитов, использован для разработки способов и устройств для осуществления быстрого количественного анализа двух неподделённых на хроматограмме пиков изомеров без предварительной градуировки хроматографа по индивидуальным компонентам.

Объектами исследования являются структурные изомеры ксилола и оптические изомеры камфена, лимонена, 2,3-бутандиола и ментола. В качестве ЖК сорбентов использовали ахиральный нематический 4-метокси-4'-этоксиязоксibenзол, хиральный нематический терефталеден-бис-2-метилбутиловый эфир *n*-аминокоричной кислоты и хиральный смектический (S_c^* , S_A) 2-метилбутиловый эфир 4-(4'-децилоксибензилиденамино)-коричной кислоты. Показано, что электрополяризационная газо-мезофазная хроматография может быть использована для количественного определения изомеров при контроле качества продуктов органического синтеза и фармпрепаратов.

Работа выполнена при поддержке проекта № 02.740.11.0650 ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 г.г.

КОЛОНКИ ТИПА SCOT НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ ДЛЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СТРУКТУРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ

Онучак Л.А., Платонов В.И., Костюченко Ю.А., Васильева М.В.

*Самарский государственный университет,
443011, Самара, ул. Ак. Павлова 1, e-mail: onuchak@ssu.samara.ru*

Применение жидких кристаллов (ЖК) в газовой хроматографии (ГХ) для практического разделения и определения структурных изомеров до настоящего времени ограничивалось применением насадочных колонок и капиллярных колонок типа WCOT (Wall Coated Open Tubular) с фазовой плёнкой ЖК на внутренней поверхности капилляра. Наряду с разделением структурных изомеров большое значение, в частности, для медицины и фармацевтической промышленности имеет разделение оптических изомеров, которые различаются по своей биологической активности. В последние годы в качестве компонентов неподвижных фаз активно используют комплексобразующие добавки, такие, как циклодекстрины, которые, обладая уникальным механизмом сорбции, позволяют разделять энантиомеры. Сочетание уникальных свойств ЖК и хиральных макроциклических соединений открывает новые возможности для создания универсальных изомерселективных сорбентов. Однако практическому применению ЖК сорбентов в ГХ мешает их повышенная летучесть в условиях длительной эксплуатации колонок. Повышение термостабильности сорбента в колонках типа SCOT достигается нанесением тонкой плёнки ЖК модификатора на поверхность частиц адсорбента.

Целью работы являлось исследование селективных и разделительных свойств капиллярной колонки типа SCOT (Support Coated Open Tubular) с композиционным сорбентом на основе ахирального ЖК 4-ноктилокси-4'-цианобифенила, ацетилированного β -циклодекстрина и высокодисперсного диоксида кремния.

Колонка была изготовлена по оригинальной методике с использованием аэрозоль-гель перехода, разработанной на кафедре физической химии и хроматографии Самарского государственного университета.

Установлено, что исследованный супрамолекулярный сорбент в условиях капиллярной ГХ является универсальным изомерселективным сорбентом, так как обладает мета-пара- и *цис-транс*-селективностью, а также энантиоселективностью ($\alpha_{+/-} = 1,082$, 50°C, изомеры камфена).

Работа выполнена при поддержке проекта 02.740.11.0650 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

СОРБЦИОННО-РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДАХ: СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Осколок К.В., Моногорова О.В.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
e-mail: oskolok@analyt.chem.msu.ru*

Определение тяжёлых металлов в водах является одной из приоритетных задач аналитической химии объектов окружающей среды. Для её решения широко используют гибридные сорбционно-спектроскопические методики. Стадия предварительного концентрирования позволяет повысить чувствительность, селективность определения, снизить требования к измерительному оборудованию, а соответственно, и стоимость анализа. Примером эффективного гибридного подхода является рентгенофлуоресцентное (РФ) определение тяжёлых металлов в водах с предварительным концентрированием на пенополиуретановых (ППУ) сорбентах. ППУ сорбенты, обеспечивающие высокие коэффициенты концентрирования (вплоть до 10^4), могут быть использованы для группового концентрирования металлов с последующим одновременным определением высокоселективным многоэлементным методом непосредственно в фазе сорбента.

Гибридные РФ-ППУ методики разрабатывают с начала 80-х гг. прошлого века. Они не получили широкого распространения из-за посредственных аналитических характеристик: нижняя граница определяемых содержаний составляет несколько сотен мкг/л, а диапазон линейности градуировочной зависимости не превышает одного порядка. К сожалению, авторы уделяли внимание только вопросам сорбции ионов металлов в виде ацидокомплексов, хелатов или ионных ассоциатов на ППУ, а стадия измерения аналитического сигнала присутствовала лишь номинально, что и обусловило ограниченные возможности предложенных гибридных методик.

Настоящая работа направлена на совершенствование условий измерения рентгеновской флуоресценции аналита на ППУ сорбенте. Для увеличения отношения сигнал/шум предложено (1) помещать всё количество сорбированного элемента под пучок излучения маломощной (4 Вт) острофокусной (2–3 мм) рентгеновской трубки, (2) концентрировать ионы металлов на тонких (0,5–1 мм) образцах ППУ сорбента, (3) использовать специально разработанную кювету, характеризующуюся низким уровнем рассеянного первичного излучения. Предложенные подходы апробированы при РФ-определении Mn, Fe, Co, Ni, Hg, Pb в воде. Нижняя граница определяемых содержаний составляет несколько мкг/л, а диапазон линейности градуировочных зависимостей – по крайней мере, два порядка.

**СОРБЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
КАДМИЯ СОРБЕНТАМИ С АМИНО-АЗО-ОКСИ-ФАГ****Оскотская Э.Р.,^а Басаргин Н.Н.,^б Гаврин С.А.^а**

*^аОрловский государственный университет,
302026, Орел, Комсомольская, 95,
e-mail: gavrin@orel.ru*

*^бИнститут геологии рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии РАН,
109017, Москва, Старомонетный пер, 35*

Сочетание сорбционного концентрирования элементов с простыми и доступными способами их определения позволяет успешно решать сложные аналитические задачи. Концентрирование микроэлементов с помощью полимерных сорбентов позволяет снизить пределы обнаружения ионов, устранить влияние матричной основы объекта, улучшить метрологические характеристики сорбционно-спектрофотометрических методов определения.

Экспериментально определены оптимальные условия сорбции ионов Cd^{2+} сорбентами с amino-azo-oxi-funktsionalno-analiticheskoy группой и различными заместителями. Установлено, что количественная сорбция наблюдается при постоянном перемешивании в интервале рН 5,5–9,5, оптимальное время сорбции составляет 20–50 мин. при комнатной температуре (20 ± 2 °С). Возможна десорбция элемента после концентрирования. Промывка концентрата на фильтре 2М HNO_3 позволяет количественно десорбировать кадмий.

Разработана новая комбинированная высокоэффективная и экспрессная методика индивидуального предварительного концентрирования ионов кадмия сорбентом полистирол-2-амино-азо-2'-окси-5'-сульфобензол в промышленных сточных водах. Методика не требует длительной пробоподготовки и сложного приборного оформления. Это позволяет проводить последующее спектрофотометрическое определение с высокой точностью ($s_r = 0,04\text{--}0,05$). Оценку избирательности действия сорбента проводили по экспериментальным данным о допустимом массовом избытке сопутствующих элементов и маскирующих веществ в анализируемом растворе в условиях оптимального индивидуального концентрирования кадмия. Правильность полученных результатов проверена методом «введено-найдено».

Предлагаемая методика сорбционно-спектрофотометрического определения Cd^{2+} характеризуется высокой чувствительностью, селективностью, экспрессностью и может широко использоваться при анализе технических объектов.

ДИФфуЗИОННЫЙ МАССОПЕРЕНОС ГОМОЛОГОВ АЛКИЛПИРИДИНИЯ ЧЕРЕЗ НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Погорелова Е.С., Макарова Н.М., Кулапина Е.Г.

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, e-mail: jewel89@mail.ru*

В настоящее время для суммарного и раздельного определения синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) широко применяются мембранные технологии. При разработке и синтезе мембранных материалов важную роль играют транспортные процессы, протекающие в пластифицированных полимерных мембранах.

Транспортные свойства наночистотационных мембран с различным диаметром пор, соответствующим размерам гомологов хлоридов алкилпиридиния $C_nH_{2n+1}C_5H_5NCl$ ($n = 10-18$) ($C_{ПАВ}=1\%$), изучали в двухкамерной ячейке, в условиях диффузионного массопереноса. Ячейка состоит из секций источника и приёмника, разделённых наночистотационной мембраной.² Секция источника заполнялась раствором соли алкилпиридиния известной концентрации ($1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$ М), а секция приёмника – дистиллированной водой.

При увеличении концентрации солей алкилпиридиния в секции источника поверхности мембраны быстрее насыщаются, большее количество кПАВ сорбируется на мембране (например, для молекулярного сита с порообразователем додецилпиридинием (ДДП) при $C_{исх} = 10^{-4}$ М на мембране сорбируется 12% ДДП, а при $C_{исх} = 10^{-3}$ М – 16%), что приводит к снижению проницаемости и диффузии кПАВ через межфазную поверхность, соответственно увеличивается сорбционная ёмкость молекулярного сита. Поток вещества возрастает, т.к. увеличивается общее количество кПАВ, прошедших через молекулярное сито.

С увеличением размеров переносимых молекул кПАВ и констант распределения коэффициенты проницаемости, диффузии, поток вещества, степень обогащения мембраны уменьшаются, так как кПАВ с большим размером молекул в меньшей степени сорбируются в порах мембраны: сорбционная ёмкость молекулярного сита на основе ЦП равна 28,2 мг экв/г для децилпиридиния и 8,6 мг экв/г для октадецилпиридиния ($C_{исх} = 10^{-3}$ М).

На основании полученных данных можно сделать вывод о принципиальной возможности разделения бинарных смесей гомологов кПАВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулапина Е.Г., Чернова Р.К., Кулапин А.И. Потенциометрические сенсоры для определения синтетических поверхностно-активных веществ. – Саратов: «Научная книга», 2008 г. – 205 с.
2. Kulapina E.G., Mikhaleva O.V., Makarova N.M. J. of Analytical Chemistry, 2008, 5, 467.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНОАКТИВНЫХ СВОЙСТВ НИОБАТОВ, ТАНТАЛАТОВ И ВАНАДАТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Подкорытов А.Д., Штин С.А., Хусанова А.Р.,
Ханафеев Е.В., Токарева О.С., Гончаревич А.В.**

*ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького»,
620000 г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, Anatoliy.Podkorytov@usu.ru*

Сложнооксидные фазы являются нетрадиционными электродноактивными веществами в ионометрии.

Соединения на основе поливалентных оксидов ниобия, тантала, ванадия испытаны в качестве основы мембран ионоселективных электродов (ИСЭ) для количественного определения тяжелых металлов. Катионы свинца, кадмия, цинка, меди и никеля внедрены в сложнооксидную керамику за счет возможности изоморфного замещения катионов щелочноземельных металлов (кальция, стронция, бария).

В работе исследовано электрохимическое поведение индивидуальных соединений и твердых растворов на основе ниобатов, танталатов и ванадатов двухвалентных металлов различных структурных типов (перовскит, криолит, слоистый перовскит, пирохлор, колумбит, тетрагональная вольфрамовая бронза и др.).

Установлены основные электрохимические характеристики для всех ионоселективных электродов: тип, область линейности и крутизна электродной функции, предел обнаружения, рабочая область pH, время отклика, коэффициенты селективности, их зависимость от природы полимерной матрицы.

Область линейности основной электродной функции сконструированных электродов в некоторых случаях достигает пяти порядков (10^{-1} – 10^{-6} моль/л). Однако, крутизна ОЭФ не всегда совпадает с теоретической. Рабочая область pH электродов изменяется в пределах от 2 до 6, и в большинстве случаев оптимальным для определения тяжелых металлов является pH=3–4,5. Время отклика электродов колеблется от десятков секунд до 10–20 минут.

Проведена апробация ИСЭ в качестве индикаторных при титриметрическом определении ионов тяжелых металлов в растворах с потенциометрической индикацией конечной точки титрования.

НИР выполнена при поддержке Министерства образования и науки в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (ГК № П984 от 27 мая 2010).

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ КИСЛЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

Поляченко О.Г., Брановицкая Н.В., Войтенко С.И., Поляченко Л.Д.

*Могилевский государственный университет продовольствия
212027 Республика Беларусь, г. Могилев, пр. Шмидта, 3,
e-mail: polyachenok@mogilev.by*

Потенциометрическое определение точки эквивалентности с применением стеклянного электрода широко используется для точного определения концентрации кислоты^{1,2}. Однако в кислых фторсодержащих растворах этот электрод, так же как и хлорсеребряный электрод сравнения в стеклянном исполнении, не может использоваться вследствие разрушения стеклянных частей электродов плавиковой кислотой³.

Нами разработана методика потенциометрического титрования кислых фторсодержащих растворов с использованием коммерческих электродов ЭПЛ (платиновый электрод) и ЭВЛ-1М4 (хлорсеребряный электрод), стеклянные части которых защищены от воздействия плавиковой кислоты специальной полимерной композицией. Эта композиция получалась насыщением при температуре около 200 °С расплавленного парафина полиэтиленом и содержала около 30 масс. % последнего. В твердом состоянии она непрозрачна и обладает хорошей адгезией со стеклом, а через сутки – достаточной прочностью, обеспечивающей надежную и многолетнюю химическую защиту стекла.

Эта методика использована нами для точного потенциометрического титрования плавиковой и кремнефтористоводородной кислоты, а также фторосиликата натрия. В связи с тем, что фторосиликат калия мало растворим в воде и его кристаллики могут оседать в капилляре хлорсеребряного электрода, вызывая нестабильность его показаний, в этом электроде обычно используемый насыщенный раствор KCl был заменен на 5 М раствор NH₄Cl,

Результаты калибровки этой электродной системы по стандартным буферным растворам дали результаты, которые могут быть представлены уравнением:

$$E (В) = 0,509 - 0,058 \text{ рН},$$

коэффициенты которого достаточно близки к теоретическим значениям (0,503 и 0,059).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бейтс Р.* Определение рН. Теория и практика. Л.: Химия, 1968. – 398 с.
2. *Камман К.* Работа с ионоселективными электродами. М.: Мир, 1980. – 285 с.
3. *Рысс И.Г.* Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956. – 718 с.

ЛОКАЛЬНАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Рублинецкая Ю.В., Слепушкин В.В., Гукин А.Е.

*ГОУ ВПО Самарский государственный технический университет,
443100, Самара, ул. Молодогвардейская 244, e-mail: july_rub@mail.ru*

Установлено, что для исследования фазовых оксидных слоев на металлах и сплавах, образовавшихся в результате анодной поляризации, целесообразно использовать циклическую локальную вольтамперометрию (ЦЛВА). При анодной поляризации на циклической вольтамперной кривой проявляются максимумы анодного тока соответствующие образованию оксидных фазовых слоев на выделенном, прижимной ячейкой, участке поверхности металла или сплава. На этой стадии выражение для тока растворения можно представить следующими уравнениями:

$$i = i_o \exp \left\{ \frac{\beta \cdot n \cdot F}{RT} (vt - iR_o) \right\} \quad (1)$$

и

$$i = i_o \exp \left\{ \frac{\beta \cdot n \cdot F}{RT} (vt - iR_o) \right\} - \frac{vt - E_{НП}}{R_{ox}}, \quad (2)$$

При катодной поляризации на циклической вольтамперограмме проявляются катодные максимумы растворения оксидных слоев, образовавшихся на поверхности металла или сплава в процессе анодной поляризации. На этой стадии выражение для тока растворения можно представить следующим выражением:

$$i = i_o \exp \left\{ -\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{RT} (vt - iR_o - iR_{ox}) \right\}, \quad (3)$$

где α – коэффициент переноса катодного процесса.

Дифференцируя представленные выражения (1) и (3) по напряжению имеем:

$$\frac{di}{dE} = \frac{1}{\frac{RT}{\beta \cdot n \cdot F} \cdot \frac{1}{i} + R_o} \quad (4)$$

и

$$\frac{di}{dE} = \frac{1}{\frac{RT}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \frac{1}{i} + R_o + R_{ox}}. \quad (5)$$

Графическая зависимость $dE/di=f(1/i)$ позволяет определить коэффициенты переноса анодного и катодного процессов (β и α), а также сопротивление оксидного слоя.

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ ВАРИАНТ ЛОКАЛЬНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ СПЛАВОВ

Рублинецкая Ю.В., Слепушкин В.В., Мажаева О.А.

ГОУ ВПО Самарский государственный технический университет,
443100, Самара, ул. Молодогвардейская 244, e-mail: july_rub@mail.ru

Локальный электрохимический анализ (ЛЭА) сплавов проводят в потенциодинамическом режиме ($E = E_H + vt$), используя в качестве градуировочного графика зависимость парциального тока растворения фаз сплава ($i_{\varphi_i} = f(C_{\varphi_i})$) или суммарного тока растворения ($I_{\text{снл.}} = f(C_i)$) от состава. Стабильность градуировочной характеристики во времени, при этом, оказывает решающее влияние на воспроизводимость измерений. Как было показано ранее для гальванических покрытий, предпочтительным в этом случае является кулонометрический вариант ЛЭА, в котором аналитическим сигналом является количество электричества (Q_i), пошедшее на растворение фазы сплава. При этом характер градуировочной зависимости $Q_i = f(C_i)$ не меняется.

Так в случае локальной вольтамперометрии (ЛВА), для максимальных токов растворения металла (i_m) и количества электричества (Q_m) имеем следующее соотношение:

$$i_m = \left(\frac{Dv}{\pi R_o} \right)^{1/3} (4nFSC_H)^{2/3} \quad (1)$$

и

$$Q_m = \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/3} \left(\frac{2R_o}{v} \right)^{1/3} (2nFSC_H)^{4/3}, \quad (2)$$

из которых видно, что максимальный ток растворения металла прямо пропорционален количеству электричества

$$i_m = KQ_m, \quad (3)$$

где

$$K = \left(\frac{2\pi}{D} \right)^{1/3} \left(\frac{v}{nFSR_o C_H} \right)^{2/3}. \quad (4)$$

Следовательно, градуировочная характеристика $Q_i = f(C_i)$ для сплавов, аналогична зависимости ($i_{\varphi_i} = f(C_{\varphi_i})$):

$$Q_{\varphi_i} = \frac{Q_{\varphi_i}^{\max}}{1 + \frac{C_{\varphi_j}}{C_{\varphi_i}} \cdot \frac{\gamma_{\varphi_i}}{\gamma_{\varphi_j}} (a \cdot C_{\varphi_i} + b)}. \quad (5)$$

Предложенное уравнение было проверено на примере термических сплавов Zn-Cd.

СРАВНЕНИЕ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРИД-ИОНОВ В КОРМОВЫХ ФОСФАТАХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Рулёва Н.Ф., Литус А.А., Нащёкина В.В.

*Центр аналитики и контроля качества
ООО «Балаковские минеральные удобрения»,
Промзона 18, г. Балаково, Саратовской области,
Россия, 413858, e-mail: alitus@phosagro.ru*

Для исключения разногласий между поставщиками и потребителями кормовых фосфатов, особенно при поставках продукции на экспорт, имеет большое значение гармонизация методик анализа. Особенно это важно при определении токсических элементов, в том числе, фтора, допустимое содержание которого в кормовых фосфатах определено Директивой 2002/32/ ЕС (не более 2000 мг/кг).

Во многих лабораториях Европейского сообщества для определения фтора используется потенциометрический метод в различных его вариациях.

В настоящей работе проведён сравнительный анализ методик потенциометрического определения фторид-ионов в кормовых фосфатах, используемых в странах ЕС, и аттестованной методики (ФР.1.31.2010.07022) с погрешностью измерения ± 400 мг/кг, используемой на предприятии ООО «Балаковские минеральные удобрения».

Изучены различия в способах разложения проб кормовых фосфатов, составах градуировочных и рабочих растворов, диапазонах измерения.

По данным методикам получены сопоставимые результаты определения массовой доли фторид-ионов в пробах кормового монокальцийфосфата, в том числе, стандартного образца предприятия с аттестованным значением массовой доли фтора – (1300 ± 70) мг/кг. Это доказывает, что применяемая на предприятии аттестованная методика позволяет получать достоверные результаты измерения.

Тем не менее, для проведения полной оценки каждой методики с целью их гармонизации и сравнения метрологических характеристик методик необходим полномасштабный эксперимент с привлечением аккредитованных российских и ведущих зарубежных лабораторий.

ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ ГРУППЫ АРСЕНАЗО III В ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭЛЕМЕНТОВ НА ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ, НАПОЛНЕННЫХ ИОНООБМЕННИКОМ

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

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН
119991 Москва, ул. Косыгина д. 19. dedva @yandex.ru*

Органические реагенты группы арсеназо III реагируют со многими элементами периодической системы. Они считаются лучшими при фотометрическом определении актиноидов и лантаноидов вследствие высокой контрастности и чувствительности реакций.

В последние годы развивается новое направление: органические реагенты чаще применяются при реакциях комплексообразования на твердой фазе. Волокнистые материалы, наполненные ионообменником (катионит, анионит, полиамфолит), – бесцветное или слабо окрашенное тонкое полиакрилонитрильное (ПАНВ-) нетканое полотно. Такие ионообменники являются весьма удобным, механически и химически стойким материалом в качестве твердой фазы в сорбционно-спектроскопических и тест-методах определения элементов. Их можно накладывать друг на друга в проточной ячейке или перемешивать в растворе, выполняя одновременно сорбцию различных элементов. С другой стороны, на одном диске носителя можно сконцентрировать 2 – 3 элемента с последующим определением каждого из них реакцией на твердой фазе с подходящим органическим реагентом. Достигается экспрессное одновременное концентрирование и определение ионов элементов. Аналоги Арсеназо III сорбируются на анионитах, но с помощью дифенилгуанидина (ДФГ) удалось провести сорбцию на ПАНВ-КУ-2. Разработаны методики определения Th, U, La, Zr, Ba, SO₄²⁻. Выбором наполнителя, условий сорбции и определения удастся существенно влиять на чувствительность и избирательность реакций.

Сравнительные данные определения тория и урана с арсеназо III в растворе и на твердой фазе ПАНВ-наполнитель

Me	Фаза Наполнитель	Условия		C _{ме} мкг/мл	Помехи
		сорбции	комплексообразования		
U(VI)	Раствор		pH 1-4	0,1	Th, Zr, Fe, PЗЭ и др
Th(IV)	“		6M HCl	0,01	5-кр. U
U(VI)	-ЭДЭ-10п	pH 2, NaCl	2-7M HCl	0,005	Th
Th(IV)	“	pH 2, NaCl	10 M HCl	0,002	2-кр. U
U(VI)	-КУ-2	pH5, ЭДТА	0,05M HCl	0,01	5-кр. Th
Th(IV)	“	7 M HNO ₃	7M HNO ₃ , ДФГ	0,005	30-кр. U

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МНОГОКАНАЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРА ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ МАЭС ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ДОННЫХ ОСАДКАХ.

Сафронова Н.С., Гришанцева Е.С.

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
Геологический факультет, кафедра геохимии
119991, Москва, Ленинские Горы, e-mail: natasha@geol.msu.ru*

В работе поставлена задача определения содержания ряда микроэлементов в том числе редких – Ag, Cr, Ga, In, Nb, Pb, Rb, Sc, Sr, V, W, Se, La, Y- в донных осадках Иваньковского водохранилища, являющегося источником питьевого водоснабжения г.Москвы. Для этих целей использовали метод атомно-эмиссионного спектрального анализа с возбуждением пробы в дуговом разряде с фотоэлектрической регистрацией спектров на фотодиодных линейках фирмы ВМК-Оптоэлектроника (Новосибирск), что позволяет одновременно определять концентрации выбранных элементов.

Атомно-эмиссионная установка включает в себя:

– компактный дуговой генератор, с вводом порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток» производства фирмы ВМК-Оптоэлектроника;

– дифракционный спектрограф ДФС-13-2 с плоской дифракционной решеткой 1200 штр/мм, обратной линейной дисперсией 0.3 нм/мм при одновременной регистрации диапазона 54 нм на фотокассете;

– для регистрации спектров в анализаторе МАЭС использовали 5 линеек фотодиодов, передающие преобразованные цифровые значения в компьютер.

Современное программное обеспечение «Атом 3.2», являющееся важной составной частью анализатора МАЭС позволило автоматизировать трудоемкие измерительные процедуры и реализовать разные варианты статистической обработки и контроля результатов.

При проведении спектрального анализа пробу массой 20 мг смешивали с угольным порошком марки ОСЧ -8.4. При построении градуировочных графиков использовали Государственные стандартные образцы донных осадков и почв серии: ЦГХМ, БИЛ, ЦГХ, СЧТ, ССК, СКР, СДПС, СДО, СП. Нижние границы определяемых содержаний лежат в интервале от $3 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ % в зависимости от элемента. Относительное стандартное отклонение варьирует от 1 до 9 %.

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ И РЕДОКС-СИСТЕМ С УЧАСТИЕМ ИОН-ПАРНЫХ РЕАГЕНТОВ

Сергеев Г.М., Сергеева В.П., Елипашева Е.В., Куликов П.Н.

*Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, химический факультет,
603950, ГСП-20, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.
GenMich@rambler.ru*

Основным научным результатом исследований являлась разработка теории функционирования новых кислотно-основных и редокс-систем, обеспечивающих большую величину и избирательность аналитического сигнала в методах ионной хроматографии, проточно-инжекционной титриметрии, потенциометрии и спектрофотометрии.

Для достижения поставленной цели выполнено:

1) изучение ранее не используемых кислотно-основных взаимодействий с участием аммониевых оснований и аминокислот с реализацией таких процессов в едином аппаратном комплексе, включающим анионную хроматографию карбоксилатов и неорганических солей, проточно-инжекционное титрование протолитов различной силы с кондуктометрическим детектированием продуктов соответствующих реакций. Выполнен анализ и получены новые сведения о концентрации и закономерностях распределения примесей электролитов в 50 органических растворителях различных классов и квалификации (спирты, эфиры, кетоны и др.);

2) применение ионо-ассоциативных и сольватационных систем аминокислоты – третичные аммониевые основания (алифатические высшие спирты) в методах ионометрии и потенциометрического титрования некоторых аминокислот, аминов и солей металлов (Be, Mo, W, Au, V, Re и др.) с жидкостными аминокислотными мембранными электродами. Впервые стала доступной ионометрия аминокислот в присутствии веществ (дикарбоновые кислоты, углеводы, аммиак), сопутствующих аминокислотам в процессе микробиологического синтеза;

3) исследование и применение двухфазных редокс-реакций ионных ассоциатов Sb(V), Cr(VI) и Sn(II) с катионами основных красителей для высокочувствительного и избирательного экстракционно-спектрофотометрического определения свыше 60 серо-, гидрокси-, азотсодержащих органических соединений и 20 неорганических восстановителей и окислителей, включая различные формы S, Se, Te, As, I в некоторых природных объектах и продуктах промышленного синтеза.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ, СВИНЦА, ЦИНКА И КАДМИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Татаева С.Д., Рамазанов А.Ш., Бюрниева У.Г.

*Дагестанский государственный университет, Россия,
Республика Дагестан, 367001, г. Махачкала, ул. М.Гаджиева, 43а,
e-mail: a_ramazanov@mail.ru*

При контроле содержания тяжелых металлов (ТМ) в природных водах и пищевых продуктах их прямое определение на уровне ПДК и ниже не всегда возможно из-за низких концентраций и мешающего влияния матричного состава раствора. Для разделения и концентрирования ТМ из растворов сложного состава можно использовать амберлит IRA-400 (АМБ), с иммобилизованным 5-(2'-карбоксифенил)-1(2"-гидрокси-5'-сульфохенил)-3-фенилформамоном, известным под названием цинкон (ЦН).¹

Определены термодинамические параметры процесса иммобилизации ЦН на АМБ (константа равновесия – K_p , константа сорбции – K_s , равновесная энтальпия – ΔH , энтропия – ΔS , свободная энергия Гиббса – ΔG). Установлено, что процесс сорбции ЦН на АМБ подчиняется кинетическому уравнению первого порядка и относится к хемосорбции.

Установлены оптимальные условия взаимодействия полимерного комплексообразующего сорбента АМБ-ЦН с ионами свинца, кадмия, цинка и меди. Групповое извлечение свинца, кадмия, цинка и меди возможно в интервале рН 3,8-9,0 в течение 5 мин с коэффициентом концентрирования S_k -50. Количественная десорбция ионов ТМ достигается промыванием концентрата на фильтре 10 мл 2 М раствора HCl, при этом АМБ-ЦН не теряет своей эффективности в процессе многократного проведения циклов «сорбция – десорбция». Количественное групповое извлечение ионов свинца, кадмия, цинка и меди возможно в присутствии $n \cdot 10^4 - K^+, Na^+, NO_3^-, Cl^-$; $n \cdot 10^3 - Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, SO_4^{2-}$; $n \cdot 10^2 - Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$.

Разработаны методики сорбционно-атомно-абсорбционного определения Pb(II), Cd(II), Zn(II) и Cu(II) в природных и сточных водах, а так же пищевых продуктах.²

ЛИТЕРАТУРА

1. Татаева С.Д., Бюрниева У.Г., Атаева Н.И. Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2008, 11, 10.
2. Татаева С.Д., Бюрниева У.Г., Гасанова З.Г. Патент 2361660 РФ, 2009.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, госконтракт №14.740.11.0803.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ЧЕРНИЛАХ ШАРИКОВЫХ РУЧЕК МЕТОДОМ ВЭЖХ

Темердашев З.А., Шевченко Т.Н., Колычев И.А.

*Кубанский государственный университет,
факультет химии и высоких технологий
350040 Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
E-mail: tyler22286@mail.ru*

Состав паст шариковых ручек представляет собой сложные композиции, содержащие красители, растворители, регуляторы вязкости и рН, другие органические и неорганические добавки. Установление состава чернил является актуальной задачей для химиков-криминалистов при проведении экспертиз сомнительных и фальсифицированных документов.

Показана возможность применения ВЭЖХ для изучения состава чернил и определения красителей трифенилметанового ряда. Экспериментальные исследования показали, что для этих целей наиболее оптимален обращено-фазовый вариант хроматографии с градиентным элюированием и идентификацией в видимой области спектра. Для изучения состава паст проводили экстракцию определяемых компонентов из штриха смесью ацетонитрил : метанол (1:1) с последующим хроматографированием в элюенте состава: А – ацетонитрил, В – дигидрофосфат калия 0.03М, подкисленный до рН 2.8 ортофосфорной кислотой, при спектрофотометрическом детектировании в диапазоне 300-700 нм. Проанализировав данные по 14 производителям (Россия, Китай, Япония, Германия, Австрия, Италия, Корея, Турция), было установлено, что преобладающими в чернилах являются красители: метилвиолет (пентаметилпарарозанилин), кристаллвиолет (гексаметилпарарозанилин) и «Виктория голубой» в различных соотношениях. Установлено, что в 17 проанализированных образцах присутствует минорный компонент – тетраметилпарарозанилин, являющийся побочным продуктом при производстве метилвиолета и кристаллвиолета. Показано, что для более достоверной стратификации паст целесообразно учитывать, помимо основных красителей, наличие других, менее значимых компонентов. В этих условиях, используя методы многомерной статистики, возможно установить различия в близких по составу пастах, даже одного производителя. Подход позволяет расширить возможности проведения исследований по изучению компонентного состава чернил в штрихах, выполненных пастами шариковых ручек.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРАЗИНА МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Черёмухина Н.М., Малый Л.А.

ООО «НИОСТ»,

634067, г. Томск, Кузовлевский тракт, д.2, стр. 270, e-mail: chnm@niost.ru

Разработанная методика определения гидразина была использована при анализе технологичных вод после выделения каучука из латекса. В представленных образцах проб, помимо гидразина содержались остаточные количества бутадиен-нитрильного каучука, борной кислоты, лаурилсульфата аммония (натрия), пластификаторы, антиоксиданты и др., однако их присутствие в растворе не оказало мешающего влияние на высоту и форму анодного пика окисления гидразина, что исключает необходимость в дополнительной пробоподготовке.

Электроокислению гидразина на электродах из различных материалов посвящено значительное количество работ [1] с использованием ртутно-капающих, палладиевых, золотых, ртутно-пленочных электродов [1,2]. Твердые электроды из других материалов (серебряный, никелевый, медный и др.) не нашли широкого применения в практике, т.к. поверхность электрода необходимо обновлять механическим срезанием поверхностного слоя непосредственно в растворе [1].

В настоящей работе предложена методика определения гидразина в природных и технологических водах методом инверсионной вольтамперометрии в основе, которой лежит реакция окисления гидразина. Измерение проводили на вольтамперометрическом анализаторе «СТА» (ТПУ, г. Томск). Рабочим электродом служил стеклогуглерод, электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод, заполненный 1 М раствором KCl. Фоновый электролит – 0,1 М KCl. Вольтамперограммы окисления гидразина в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ регистрировали в диапазоне 0,0...+1,0 В в трёхэлектродной ячейке. Скорость развертки потенциала – 50 мВ/с. В данном интервале концентраций наблюдается один пик тока с потенциалом в диапазоне +0,35...+0,65 В. Нижняя граница определяемых концентраций N₂H₄ составляет $2,6 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Преимущество предложенной методики заключается в анализе объектов сложной природы без пробоподготовки и использовании в качестве рабочего электрода нетоксичного и недорогого материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова Т.П., Скворцова Л.И., Кирюшов В.Н. Электрохимическое поведение гидразина на механически обновляемых твердых электродах. //Журн. анал. химия. 2008. Т 63. № 10. С. 1091-1096.

2. Способ инверсионного вольтамперометрического определения гидразина / Ковалева С.В., Косьяненко О.А., Гладышев В.П., Храмова Н.А., Кулагин Е.М. Пат докл. 2219536.

ОДНОЗНАЧНОЕ УСТАНОВЛЕНИЕ ФАЛЬСИФИКАЦИИ МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ РАСТИТЕЛЬНЫМИ ЖИРАМИ

Чмиленко Ф.А., Минаева Н.П., Сидорова Л.П.

*Днепропетровский национальный университет им. Олесья Гончара,
49050, Днепропетровск, пр. Гагарина, 72, e-mail: analyticdnu@mail.ru*

Для идентификации молочных продуктов и выявления незначительных примесей растительных жиров (менее 2%) нами предлагается применение нового комплексного подхода, основанного на результатах определения не только общего жирнокислотного состава (ЖКС), но и состава стериновой фракции (ССФ), а также содержания транс-изомеров жирных кислот (ТИЖК).

Предложена методика идентификации и определения ЖКС, ТИЖК в масложировых продуктах, предусматривающая щелочной гидролиз триглицеридов до свободных жирных кислот с последующим получением реакцией этерификации метиловых эфиров жирных кислот с помощью метилата натрия, и проведении хроматографического исследования. Определение ЖКС и ТИЖК проводится методом газовой хроматографии с разделением на капиллярной колонке в изотермическом режиме с пламенно-ионизационным детектированием. Предложена методика установления ССФ, включающая щелочной гидролиз пробы масложировой продукции с последующим экстрагированием неполярным растворителем неомыляемых примесей, выделение стериновой фракции из неомыляемых веществ методом тонкослойной хроматографии (ТСХ), определение разделенных стеринов проводили методом капиллярной ГХ/ПВД в изотермическом режиме. При очистке образца методом ТСХ предложена подвижная фаза с оптимальным соотношением гексан:этилацетат (от 65:35 до 60:40 об%), а также хлороформ:этилацетат (95:5 об%). Количество наносимого образца на ТСХ пластинку не должна превышать 0,1 мг неомыляемых веществ, что эквивалентно 1 г образца масложировой продукции. Применение капиллярных колонок разрешает достичь лучшего разделения пиков указанных стеринов. Фальсификацию можно выявить, установив состав стериновой фракции хроматографическим методом при проведении идентификации стеринов по их временам удерживания в аналогичных условиях. Наличие на хроматограмме пика бета-ситостерина свидетельствует о присутствии растительных жиров в продукции. Другие фитостерины дополнительно подтверждают наличие жиров немолочного происхождения.

Предложенные методики использовались при определении фальсификации растительными жирами следующих пищевых продуктов: масло, молоко, мороженое, твердый сыр, сырки, кефир, сметана, детское питание.

ВЫДЕЛЕНИЕ, КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ ОСМИЯ

Чмиленко Ф.А., Худякова С.Н.

*Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара,
49010, Днепропетровск, пр. Гагарина, 72, e-mail: analyticdnu@mail.ru*

Определение осмия в различных объектах в присутствии благородных металлов до настоящего времени является актуальной аналитической задачей. Поэтому целесообразен поиск перспективных высокоизбирательных и высокочувствительных реагентов, позволяющих сочетать особенности химизма их взаимодействия с благородными металлами и осмием с возможностью его выделения, концентрирования и определения.

Эффективными серосодержащими реагентами для определения халькофильных металлов являются димеркаптотиопироны. С учетом особенностей комплексообразования Os(IV) и Os(VI) с 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тиопирином (H₂M) без изменения степени окисления данного элемента и свойств комплексов, образующихся в водной и органической средах, предложены схемы инструментального, включая спектрофотометрическое, определения осмия с предварительным концентрированием и отделением от сопутствующих компонентов без отгонки его тетраоксида из растворов технологических или щелочно-окислительного вскрытия пробы. Предложена методика прямого спектрофотометрического определения Os(VI) в растворах.¹

До начала наших работ отсутствовали сведения о протекании и применении твердофазных реакций металлов с реагентами данного класса. Исследована сорбция Os(IV) и Os(VI) с помощью метилкремниевой кислоты, модифицированной H₂M. Предложена методика спектрофотометрического определения $\geq 0,02$ мкг/мл Os(VI) в элюате.² Показана возможность применения целлюлозной бумаги как матрицы для получения новой аналитической формы H₂M для полуколичественного определения Os(IV) и Os(VI) по длине окрашенной зоны на тест-полосе. Показана эффективность метода динамического концентрирования Os(IV) из растворов-поглотителей его летучего тетраоксида после восстановления для последующего визуального тестового и цветометрического определения на бумажном фильтре в интервале концентраций 4–400 мкг/проба.³

ЛИТЕРАТУРА

1. Чмиленко Ф.А., Худякова С.Н. Журн. аналит. химии, 2008, 42, № 5, 483.
2. Чмиленко Ф.А., Худякова С.Н., Ключник Л.А. Вопросы химии и хим. технологии, 2009, № 2, 101.
3. Чмиленко Ф.А., Худякова С.Н. Журн. аналит. химии, 2010, 65, № 9, 928.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ В БАД МЕТОДОМ ВЭЖХ

Шелеметьева О.В., Минаев К.М.

ООО «Артлайф»,
634034, Томск, ул. Нахимова, 8/2, e-mail: lab@artlife.com.ru

Флавоноиды – органические соединения гетероциклического ряда, производные флавонов. Их биологическая активность разнообразна: бактерицидная, витаминизирующая, антиоксидантная, спазмолитическая. Многие флавоноиды, такие как рутин, кверцетин, рутин, гесперидин, дигидрокверцетин обладают капилляроукрепляющими свойствами. Интерес к флавоноидам как к соединениям, обладающих высокой физиологической активностью широкого действия, велик.

Использование ВЭЖХ-анализа позволяет быстро и надежно, без длительной пробоподготовки анализировать различные объекты на содержание в них флавоноидов.

Цель работы заключалась в разработке методики пробоподготовки и определения флавоноидов – кверцетина, рутина, гесперицина, дигидрокверцетина в биологически активных добавках (БАД).

Анализы проводили на жидкостном хроматографе фирмы «Waters» с детектором с фотодиодной матрицей. Использовали стальные колонки размером 3,9×150 мм, заполненные обращено-фазным сорбентом Symmetry C₁₈ с размером частиц 5 мкм. Подвижная фаза: ацетонитрил фосфорная кислота. Скорость подачи элюента 1,0 мл/мин.

Сопоставление времен удерживания пиков на хроматограмме испытуемых образцов с временами удерживания стандартных образцов – кверцетина, рутина, гесперицина, дигидрокверцетина, позволили идентифицировать в них искомые вещества. Измерение сигнала кверцетина при 255 нм (370 нм), рутина 255 нм (355 нм), гесперицина 283 нм, дигидрокверцетина 288 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юрьев Д.В., Эллер К.И., Арзамасцев А.П. Анализ флавоногликозидов в препаратах БАД на основе экстрактов GINKGO BILOBA. Фармация, 2003, 2. – 7с.
2. Дейнека В.И., Григорьев А.М., Староверов В.М. ВЭЖХ в исследовании флавоноидов. Определение рутина. Химико-фармацевтический журнал, 2004, 38, 9. – 23 с.
3. Федосеева Л.М., Кудрикова Л.Е., Турчанов А.А., Сивова Ю.С. Изучение флавоноидов сборов на основе листьев бадана толстолистного. Химия растительного сырья, 2006, 4. – 49 с.