



# Том 4

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ  
В ПЯТИ ТОМАХ**

26–30 сентября  
ЕКАТЕРИНБУРГ • 2016



УДК 54+66  
ББК 24+35

**XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5 т.**  
Т. 4 : тез. докл. – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016 г.. – 512 с.

ISBN - 978-5-7691-2453-2

Т. 4 : тез. докл. – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016 г.. – 512 с.

Т. 4. Химия ископаемого и возобновляемого углеводородного сырья. Аналитическая химия: новые методы и приборы для химических исследований и анализа.

Медицинская химия: фундаментальные и прикладные аспекты.

Химическое образование.

ISBN - 978-5-7691-2453-2

Том 3 содержит тезисы пленарных докладов съезда, ключевые, приглашенные, устные и стендовые доклады, сообщения заочных участников секций «Физико-химические основы металлургических процессов», «Актуальные вопросы химического производства, оценка технических рисков», «Химические аспекты альтернативной энергетики», а также авторский указатель.

УДК 54+66  
ББК 24+35

**XX Менделеевский съезд проводится под эгидой Международного союза  
по теоретической и прикладной химии (IUPAC)**

**ОРГАНИЗАТОРЫ СЪЕЗДА**

**Российская академия наук**

**Уральское отделение Российской академии наук**

**Министерство образования и науки РФ**

**Правительство Свердловской области**

**Уральский федеральный университет**

**имени первого Президента России Б.Н. Ельцина**

**Федеральное агентство научных организаций**

**Институт физической химии и электрохимии**

**им. Фрумкина РАН**

**Институт органического синтеза**

**им. И.Я. Постовского УрО РАН**

**Российский фонд фундаментальных исследований**

**Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева**

**Национальный комитет российских химиков**

**Российский союз химиков**

**Генеральный партнер –**

**Благотворительный фонд «Искусство, наука и спорт»**

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Пленарные доклады .....</b>	<b>7</b>
<b>Тезисы докладов секции 6</b>	
<b>Химия ископаемого и возобновляемого</b>	
<b>углеводородного сырья: .....</b>	<b>29</b>
▪ Ключевые доклады .....	31
▪ Приглашенные доклады .....	37
▪ Устные доклады .....	45
▪ Стендовые доклады .....	89
▪ Заочные доклады .....	155
<b>Тезисы докладов секции 7</b>	
<b>Аналитическая химия: новые методы и приборы для химических</b>	
<b>исследований и анализа: .....</b>	<b>169</b>
▪ Ключевые доклады .....	171
▪ Приглашенные доклады .....	177
▪ Устные доклады .....	189
▪ Стендовые доклады .....	229
▪ Заочные доклады .....	349
<b>Тезисы докладов секции 8</b>	
<b>Медицинская химия: фундаментальные и прикладные аспекты:.....</b>	<b>393</b>
▪ Ключевые доклады .....	395
▪ Приглашенные доклады .....	401
▪ Устные доклады .....	411
▪ Стендовые доклады .....	441
▪ Заочные доклады .....	581
<b>Алфавитный указатель .....</b>	<b>633</b>
<b>Партнеры и спонсоры.....</b>	<b>655</b>

# **КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ**

## DEVELOPMENT OF PHOTO-ASSISTED BIO- AND FUEL CELLS

**Dong Shaojun**

*State Key Laboratory of Electroanalytical chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 5625 Renmin Street, Changchun, Jilin 130022, China, e-mail: Dongsj@ciac.ac.cn*

Exploitation and utilization of fossil fuels have led to serious energy crisis and environmental pollution. Renewable energy as an alternative to traditional energy consumption is in need. Fuel cells (FCs) can convert chemical energy into electricity via the electrochemical reaction, which is green and environment-friendly. Photo-assisted FCs integrate photo-responsive components into FCs, leading to the dual routes of energy conversion including light energy to electricity and chemical energy to electricity, thus improving the energy utilization efficiency. The development of photo-assisted FCs is significant for practical application.

A brief introduction on photo-assisted FCs/biofuel cells (BFCs) was highlighted based on our recent achievements in this field. Meanwhile, the limitations and future perspectives of the systems are also presented.<sup>1-4</sup>

### **References**

1. Han L., Guo S.J., Wang P., et al. Light-driven, membraneless, hydrogen peroxide based fuel cells. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5, 1400424
2. Zhang L.L., Bai L., Xu M., et al. High performance ethanol/air biofuel cells with both the visible-light driven anode and cathode. *Nano Energy*, 2015, 11, 48-55.
3. Han L., Guo S.J., Xu M., et al. Photoelectrochemical batteries for efficient energy recovery. *Chemical Communications*, 2014, 50, 13331-13333.
4. Zhang L.L., Han L., Hu P., et al. TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Intrinsic peroxidase mimetics. *Chemical Communications*, 2013, 49, 10480-10482.

## DNA PROTECTED AG NANOCCLUSERS AND ITS APPLICATION IN BIOANALYSIS

Wang E.

*State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences,  
5625 Renmin Street, Changchun, Jilin 130022, China  
University of Chinese Academy of Sciences, P. R. China, e-mail: ekwang@ciac.jl.cn*

Silver nanoclusters have attracted much research interest because of their unique size-dependent optical, electronic, magnetic, and catalytic properties. Our group has focused on the detection of DNA, Hg<sup>2+</sup> and biothiols based on DNA protected silver nanoclusters. We have reported photoinduced electron transfer (PET) between DNA/Ag NCs and G-quadruplex/hemin complexes, accompanied by a decrease in the fluorescence of DNA/Ag NCs. The novel PET system enabled the specific and versatile detection of target biomolecules such as DNA and ATP with high sensitivity. Recently, we have developed a high-yield synthesis of silver nanoclusters using DNA monomers as the scaffolds for the first time. In the study, we have explained the mechanism of the formation of DNA-protected silver nanoclusters and the reason why cytosine-rich DNA strands are good scaffolds for fluorescent silver nanoclusters by using density-functional computations. Our results provide basic guidelines for further experimental and theoretical studies on DNA-protected fluorescent silver nanoclusters and may ultimately contribute to the programmed synthesis of DNA-stabilized silver nanoclusters with photoluminescence properties.<sup>1-4</sup>

### References

1. Zhang L.B., Zhu J.B., Guo S.J., Li T., Li J., Wang E.K. *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 2403(2013).
2. Yang X., Gan L.F., Han L., Wang E.K., Wang J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 2022 (2013).
3. Zhang L.B., Zhu J.B., Zhou Z.X., Guo S.J., Li J., Dong S.J., Wang E.K. *Chem. Sci.*, 4, 4004 (2013).
4. Wei H., Wang E.K., *Chem. Soc. Rev.*, 42, 6060(2013).

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China.

## **ПОРТАТИВНОЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИБОРОСТРОЕНИЕ ДЛЯ РЕШЕНИЯ СПЕЦИАЛЬНЫХ ЗАДАЧ (СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ)**

**Грузнов В.М.**

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, 630090,  
Новосибирск, проспект Академика Коптюга, 3, e-mail: GruznovVM@ipgg.sbras.ru*

Методы обнаружения представлены обширным перечнем физико-химических способов определения веществ по их молекулярному или элементному составу. Методы можно разделить на пробоотборные и дистанционные. В первых оптимизируются процессы массопереноса веществ при отборе проб и доставке их в прибор. В пробоотборных методах достигнуты высокие результаты, и продолжаются исследования: газовой хроматографии (ГХ) с различными режимами разделения и способами детектирования; спектрометрии подвижности ионов; масс-спектрометрии; сенсоров полупроводниковых и на основе люминисценции (гашения и инициации). В портативной ГХ впервые достигнуты рекордные пороги обнаружения концентрации ВВ, в частности ТНТ, в воздухе около контролируемых объектов -  $10^{-16}$  г/см<sup>3</sup>. В методах люминисценции достигнуты пороги  $10^{-15}$  г/см<sup>3</sup>, существенный недостаток - нет пока идентификации нитросодержащих веществ.

Важность понижения порога обнаружения паров определяется тем, что понижение порога в  $n$  раз сокращает в  $n$  раз время ожидания регистрируемой пороговой концентрации паров ВВ в замкнутом объеме.

Дистанционные методы представлены спектроскопией: оптической, ЯКР, терагерцовой; элементным анализом с использованием нейтронного и высокоэнергетического гамма излучения. Методы оптической спектроскопии рассчитаны на обнаружение следовых количеств веществ в газообразной фазе и следов на поверхности объектов. Например, одночастотный лазерный фотолиз с лазерно-индуцированной флуоресценцией NO-фрагментов обеспечивает с расстояния 5 м регистрацию концентрации паров ТНТ порядка  $10^{-13}$  г/см<sup>3</sup>, порог обнаружения плотности следов ТНТ на поверхности  $(1-10) \times 10^{-9}$  г/см<sup>2</sup>.

Методы ЯКР-спектроскопии реализованы в серии обнаружителей для контроля багажа, порог обнаружения гексогена массой 10 г с временем обнаружения несколько секунд.

Актуальные направления исследований – достижение параметров идеального обнаружителя: для стационарного – время реакции 1 секунда, порог обнаружения  $10^{-16}$  г/см<sup>3</sup>, для портативного – те же характеристики, но масса 2-3 кг.



## НЕКОТОРЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ УЛЬТРАВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ В ПРИМЕНЕНИЯХ К АНАЛИЗУ СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ И ИДЕНТИФИКАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Николаев Е.Н., Кононихин А.С., Попов И.А.**

*Институт энергетических проблем химической физики РАН,  
119334, Москва, Ленинский проспект, 38-2, e-mail: ennikolaev@gmail.com  
Московский физико-технический институт, Государственный университет,  
141700, Долгопрудный, Институтский переулок, 9*

Ультравысокая разрешающая способность легко достигается на масс-спектрометрах ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (ИЦР ПФ). В последние годы изобретение ловушки с динамической гармонизацией<sup>1</sup> и достижение рекордных значений магнитного поля в соленоидах ИЦР спектрометрах позволило поднять их разрешающую способность почти на порядок величины. Приборы, оснащенные такой ловушкой демонстрируют разрешающую способность 10 000 000 в области  $m/z$  500-1000 на магнитах 7 тесла и в отдельных экспериментах на магнитах меньшей напряженности (4.7 тесла). При такой разрешающей способности в масс-спектрах сложных смесей разделяются близкие дублеты и легко определяется атомный состав входящих в смесь соединений по точной массе. Возможности современных масс-спектрометров ИЦР ПФ демонстрируются на примере анализа нефти, органики из лунного грунта и определения атомного состава пептида по масс-спектрам тонкой структуры<sup>2</sup>. Кроме того, демонстрируется возможность получения структурной информации методами изотопного обмена<sup>3,4</sup>

### ***Литература***

1. Kostyukevich Y., Kononikhin A.S., Popov I.A., Kharybin O.N., Perminova I., Konstantinov A.I., Nikolaev E.N. Enumeration of labile hydrogens in natural organic matter using hydrogen/deuterium exchange Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 2013, 85 (22) 11007-11013
2. Kostyukevich Y., Kononikhin A., Zhrebker A., Popov I., Perminova I., Nikolaev E. Enumeration of non-labile oxygen atoms in dissolved organic matter by use of <sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O exchange and Fourier transform ion-cyclotron resonance mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2014 406(26) 6655-64
3. Nikolaev E.N., Boldin I.A., Jertz R., Baykut G. Initial Experimental Characterization of a new ultra-high resolution FT-ICR Cell with Dynamic Harmonization, *J Am Soc Mass Spectrom*, 2011, 22(7), 1125-1129
4. Nikolaev E.N., Jertz R., Grigoryev A., Baykut G. Fine Structure in Isotopic Peak Distributions Measured Using a Dynamically Harmonized Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Cell at 7 T *Anal. Chem.*, 2012, 84 (5) 2275–2283

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 14\_24\_00114.

# **ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ**

**ANALYSIS OF EMERGING CONTAMINANTS AND REGENERATION OF  
POLLUTED WATERS THROUGH NON-CONVENTIONAL TECHNOLOGIES****Bravo-Sánchez L.R.,<sup>a</sup> Vera-Cabezas L.M.<sup>b</sup>**<sup>a</sup>*Universidad Estatal Amazónica, Km 2 ½ vía Tena, Puyo, Pastaza, Ecuador,  
e-mail: bravosanchez66@yahoo.es*<sup>b</sup>*Universidad Estatal de Cuenca. Centro de Estudios Ambientales,  
Campus Balzaín, Cuenca, Azuay, Ecuador, e-mail: mayrav81@yahoo.es*

Water is a natural and essential resource for either sustaining human life or the environment that due to a rapid human development and its inappropriate use as a means of disposal has undergone an alarming deterioration. For decades, tons of biologically active substances have been spread into the environment, currently, talking about emerging contaminants referring to pharmaceuticals, home and personal care products, industrial additives, pesticides and a variety of chemicals, which are dropped into the surface water, have altered the endocrine functions of humans and animals<sup>1,2</sup>.

At very low concentrations, these chemicals are harmful and they remain unregulated by most countries. One of the main sources of pollutants is the urban wastewater, which do not receive any specific treatment. In most cases, the plants of treatment to remove these substances have not been designed yet. In order to assess the impact and the level of emerging water contaminants is essential to work out, validate and employ chromatographic separation and preconcentration methods. It will provide the adequate limits of detection and quantification very low.

Due to its complexity this analytical work is challenging, however, it is essential for the evaluation of the effectiveness of the water purification process. In the Estatal Amazónica University and Cuenca University both located in Ecuador many studies aimed to analyze and remove emerging contaminants in water have been developed. They have carried out using the technology of nanofiltration membranes and using autochthonous waste production such as sugar cane bagasse and cacao shell developing a biosorption system, primarily for the removal of drugs such as ciprofloxacin, diclofenac and paracetamol<sup>3,4</sup>.

**References**

1. Jürgens M.D., et.al. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2001, **21**, 3.
2. Masunaga S., et.al. *Environmental Science and Technology*, 2000, **7**.
3. Jara M., Jaramillo L., Macías J. *Facultad de Ciencias Médicas*, 2011.
4. Rodríguez-Díaz J.M., et.al. *BioEnergy Research*, 2015, **8**, 1885.

## BROAD ACOUSTIC RESONANCE DISSOLUTION SPECTROSCOPY –BARDS –PRINCIPLES AND APPLICATIONS

Corish J.,<sup>a</sup> Fitzpatrick D.<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*School of Chemistry, Trinity College, University of Dublin, Dublin 2, Ireland.*

<sup>b</sup>*Department of Chemistry and ABCRF, University College Cork, Cork, Ireland.*

When a substance is dissolved gas bubbles are introduced into and generated in the solvent due to entrained gases adhering to or trapped within the particles. A reduction in solubility due to the solute generates further bubbles. Their presence increases the compressibility of the solvent and as an added effect reduces the velocity of sound through it. These effects are monitored *via* a frequency change of acoustic resonances that are mechanically produced in the solvent and have been shown to provide an insightful analytical technique. An apparatus has been designed and utilised to study the dissolution of a large number of compounds as a function of time, their concentration and the solvent system. The roles of various physical and chemical mechanisms in determining the observed response have been revealed and a mathematical model developed in parallel to interrelate these processes.<sup>1</sup> This novel technique has proved to be of value in applications such as the analysis of compounds and mixtures, the determination of morphology (polymorphism) and particle sizes of solutes and the rapid profiling of enteric coated drug delivery spheres.<sup>2,3</sup>

The technique will be described and illustrated with a number of these and other applications.

### References

1. Fitzpatrick D., Krúse J., Vos B., Foley O., Gleeson D., O’Gorman E., O’Keefe R. *Anal. Chem.* 2012, **84**, 2202-2210.
2. Fitzpatrick D., Scanlon E., Krúse J., Vos B., Evans-Hurson R., Fitzpatrick E., McSweeney S. *Int. J. Pharmaceutics* 2012, **438**, 134-139.
3. Fitzpatrick D., Evans-Hurson R., Fu Y., Burke T., Krúsr J., Vos B., McSweeney S.G., Casaubieilh P., Keating J.J. *Analyst* 2014, **139**, 1000-1006.

## APPLICATION OF LUMINESCENT QUANTUM DOTS FOR IMMUNOCHEMICAL ASSAY

Goryacheva I.Yu.

*N.G. Chernyshevsky National Research Saratov State University, Astrakhanskaya, 83,  
Saratov, 410012, Russia, e-mail: goryachevaiy@mail.ru*

The report is devoted to the application of luminescent quantum dots as labels for immunoassay. Quantum dots properties, synthesis, hydrophilization and modification with immunoreagents, as well as variants of immunochemical methods for detection of different analytes is discussed.

Luminescent quantum dots are semiconductor nanoparticles, covered with the shell of high band gap semiconductor. Quantum dots are applied as a new class of luminescent label for chemical assay (first of all bio assay and immunochemical assay), visualization and diagnostics. Small size, bright luminescence, photostability and variable emission spectral characteristics are applicable for detection of one or multiple analytes with high sensitivity.

Initially used for the visualization of histological methods and experiments *in vivo*, in more recent studies, quantum dots began to apply for the immunoassay in the traditional format of a microtiter plate reader (luminescent solid phase immunoassay) and rapid tests.

Interest in this type of labels for analytical applications can be even greater, because the toxicity (major limitation in the use of quantum dots for *in vivo* experiments) is not so important for the analysis. Narrow symmetrical luminescence peaks make it possible to use quantum dots as labels for the simultaneous detection of multiple analytes. This feature is particularly important for analysis of more than one analyte in one test zone. The small size allows to combine multiple quantum dots into a single structure. Examples of using of luminescent quantum dots for analysis, prospects for rapid tests, as well as modifications of classical methods are presented.

The work was supported by Russia Science foundation, project 14-13-00229.

## СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗООБРАЗУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ В МЕТАЛЛАХ, СПЛАВАХ И ГРАДИЕНТНЫХ МАТЕРИАЛАХ - НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ

Григорович К.В.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119991,  
Москва, Ленинский проспект, 49, e-mail: grigorov@imet.ac.ru*

Технологические и эксплуатационные свойства металлов и сплавов во многом зависят от содержания в них газообразующих примесей (ГП), которые попадают в металл из окружающей нас среды. Легкие элементы в силу своего расположения в Периодической системе элементов, валентности и размеров атомов образуют в металлах растворы внедрения, обладают значительной растворимостью в металлических расплавах, иногда на несколько порядков превышающей их растворимость в твердом металле. В процессах кристаллизации водород, азот, углерод, кислород и сера выделяются в виде соединений – гидридов, карбидов, нитридов, оксидов и сульфидов которые неравномерно распределяются в объеме металла и существенно влияют на свойства.

Для определения ГП в металлах и сплавах применяются различные инструментальные методы: методы высокотемпературной экстракции в несущем газе, атомно-эмиссионная и масс-спектрометрия с различными источниками возбуждения, ИК-спектрометрия, рентгенофлуоресцентный анализ, нейтронно-активационный анализ, активационный анализ заряженных частиц, оже-электронная спектрометрия. В докладе рассмотрены преимущества и недостатки методов, приведена оценка пределов достоверного определения для металлов и сплавов на железной основе по данным литературы и результатам собственных исследований.

Бурное развитие микроэлектроники и вычислительной техники открыло новые возможности для обработки аналитических кривых и привело к радикальным изменениям метрологических характеристик методов определения. Это привело к появлению новых методов определения газообразующих примесей – оптической эмиссионной спектрометрии тлеющего разряда по Гриму, оптической эмиссионной PDA спектрометрии, спектрометрии лазерного пробоя (LIBS), методов определения диффузионно-подвижного и связанного водорода и фракционного газового анализа.

В докладе рассмотрены основные направления развития методов определения газообразующих примесей в металлах и сплавах. Обсуждаются возможности методов в определении вещественного состава включений образуемых легкими элементами. Рассмотрены основные физико-химические закономерности метода фракционного определения кислорода и азота. Показано, что применение разработанного метода и оригинального программного обеспечения для обработки результатов позволяют определять количественно содержание кислорода и азота связанных с поверхностью образца, растворенных в матрице и связанных в различные типы соединений -неметаллических включений. Это проиллюстрировано на примерах анализа образцов модельных сплавов, различных марок сталей, металлических порошков. Показаны возможности применения метода (ФГА) при экспресс-определении содержания кислорода и азота связанного во включения (объемной доли включений) и растворенных в матрице.

## **ДИЗАЙН МЕДИАТОРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ДНК-СЕНСОРОВ**

**Евтюгин Г.А.**

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
химический Институт им. А.М. Бутлерова,  
420008, Казань, Кремлевская, 18, e-mail: Gennady.Evtugyn@kpfu.ru*

ДНК-сенсоры приобретают возрастающее значение в создании перспективных систем диагностики патогенных микроорганизмов и вирусов, определении биомаркеров онкологических заболеваний и противораковых лекарственных препаратов. Высокая селективность и чувствительность сигнала таких биосенсоров в значительной степени определяются структурой биочувствительного слоя, совмещающего биокомпоненты (ДНК-зонды, аптамеры) и вспомогательные элементы, усиливающие отклик. Применительно к электрохимическим ДНК-сенсорам такими элементами являются медиаторы электронного переноса, снижающие рабочий потенциал и увеличивающие регистрируемый ток.

На примере различных вариантов включения тиазиновых и феназиновых красителей в состав ДНК-сенсоров (метиленовый синий, метиленовых зеленый, нейтральный красный и тионин) рассмотрены факторы, определяющие эффективность медиаторов при регистрации различных взаимодействий с участием ДНК. Выявлено значение электростатических взаимодействий и стерических факторов, определяющих доступность центров связывания и реакционную способность редокс-центров, меняющихся в результате взаимодействий ДНК-аналит. На примере определения микотоксинов, тромбина, аутоиммунных антител к ДНК и регистрации окислительного повреждения ДНК показана роль формирования биочувствительного слоя и возможности регуляции аналитических и операционных характеристик биосенсоров в зависимости от конкретной аналитической задачи. Представлены новые возможности, связанные с включением в состав поверхностного слоя ДНК-сенсоров полифункционализированных макроциклов – производных тиакаликс[4]арена и пиллар[5]арена – как носителей аптамеров и феназиновых красителей, и позволяющие расширить область взаимодействий рецептор - аналит и снизить определяемые концентрации аналитов в 100-1000 раз (до субнаномолярных значений) по сравнению с традиционными медиаторами электронного переноса.

Исследования проводили при поддержке Российского научного фонда, грант 14-13-00058.

## КОММУТАЦИОННАЯ АМПЕРОМЕТРИЯ – НОВЫЙ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ СПОСОБ ИЗМЕРЕНИЯ ДИФFUЗИОННОГО ТОКА

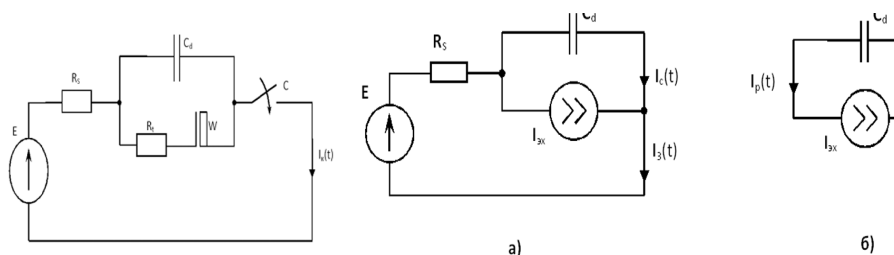
**Ермаков С.С.,<sup>а</sup> Хустенко Л.А.,<sup>б</sup> Мошкин В.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Санкт-Петербургский Государственный университет, Институт Химии,  
119991, Санкт-Петербург, Университетский проспект, 26,  
e-mail: s.ermakov@spbu.ru

<sup>б</sup>ООО «СибСтрим», 634055, Томск, Вавилова, 16

История развития электрохимических методов анализа неразрывно связана с повышением чувствительности электроаналитических измерений. Наиболее распространенными способами увеличения чувствительности являются уменьшение помехи в виде тока заряжения или концентрировании аналита на электроде.

Возможен другой подход к повышению чувствительности амперометрических измерений, при котором ток заряжения не является помехой а несет основную аналитическую информацию. Это достигается введением в измерительную схему коммутатора, позволяющего проводить периодическое размыкание цепи (см. рис.1).



**Рис.1.** Схема коммутационных измерений. а - цепь замкнута, б- цепь разомкнута.

Используя первый закон Кирхгофа достаточно просто показать, что для коммутационного тока  $I_{комм} = \frac{T_k}{t_3} I_{эx}$ , где  $T_k = t_3 + t_p$  – период коммутации, а  $t_3$  и  $t_p$  – время замыкания и размыкания, соответственно. Таким образом, при малых временах замыкания и достаточно больших временах размыкания величина измеряемого тока будет существенно выше, чем при обычных амперометрических измерениях.

На примере коммутационного амперометрического определения железа показано, что предел обнаружения метода составляет  $3 \cdot 10^{-9}$  М.

### Литература

1. Мошкин В.В., Хустенко Л.А.: пат. № 2382356 . РФ, 2008.
2. Mariia Belebentseva, e.a. *Electrochimica Acta* **191** (2016) 510-515.



## NEW FUNCTIONAL MATERIALS FOR CHEMICAL ANALYSIS

**Zolotov Yu.A., Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Ivanov A.V., Morosanova E.I., Pletnev I.V.,  
Tsizin G.I., Shvedene N.V., Shpigun O.A.**

*Moscow State Lomonosov University, Leninskie Gory, 1-3, Moscow,  
119991, Russia ,e-mail: zolotov@analyt.chem.msu.ru*

The organic and inorganic sorbents, allowing to pre-concentrate the micro quantities of bioactive substances for the subsequent determination in some of important objects, were developed. Amongst these sorbents are below: the ion-chromatographic sorbents based on silica gel or organic polymers for the replacement of import analogs; polyurethane foams modified with gold or silver nanoparticles; the magnetic sorbents based on the hyper cross-linked polysterene and particles of  $Fe_3O_4$ , allowing to separate easily the liquid and solid phases and to extract successfully the pharmaceutical substances from aqueous media; the new xerogels obtained from the silica and titanium compounds by the Sol-gel method; the chelating sorbents based on the various polymer matrixes, containing the conformationally flexible functional groups. The new functional materials excel the high selectivity and the wide-range possibilities.

Using these functional materials, the multiple sorption-spectrophotometric, sorption-chromatographic, sorption-X-ray fluorescent methods and many others had been developed for the determination of phenols, antibiotics and some other drugs, the toxic metals ions etc. in the natural waters, the soil extracts, biological liquids and in some important objects. The number of the procedures were included in the Russian "Gosstandart" and introduced in the more than 400 organizations in Russia and in other states.

The new photonic crystals, synthesized by researchers from M.V.Lomonosov Moscow Institute of Fine Chemical Technologies, were investigated as the new original tool for the chemical analysis. The photonic crystals assembled from polysterene microspheres can be used as the test-tools of express analysis – for the detection of non-polar solvents, for example. The new ionic liquids, solid at the room temperature, had been synthesized; on the base of them the solid-state ion-selective electrodes, having the enhanced operational characteristics and the high selectivity, were developed.

## АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КАК ПРИКЛАДНОЙ СЕГМЕНТ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**Карпов Ю.А.,<sup>а,б</sup> Барановская В.Б.,<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: karpov-yury@yandex.ru*

<sup>б</sup>*Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 4*

Три основных сегмента можно выделить в многообразной науке - аналитической химии при рассмотрении ее развития от теории к практике- фундаментальная наука, химический анализ и аналитический контроль.

На стадии фундаментальных исследований создают и развивают новые методы анализа, приборы для их реализации, исследуют природу аналитических сигналов, возможности и ограничения методов, теорию и методологию аналитической химии.

Второй сегмент - химический анализ – это определение состава (элементного, фазового, молекулярного, изотопного и др.) на основании проведенных фундаментальных исследований. Химический анализ – нестереотипная процедура, это скорее использование высококвалифицированным специалистом результатов фундаментальных исследований для анализа веществ и материалов инновационного цикла, т.е. не имеющих формулированных требований по содержанию искомым компонентам и метрологическим характеристикам анализа. Иными словами, это в большей степени искусство, чем ремесло.

И, наконец, третий, самый крупный по количеству специалистов и затрачиваемым средствам – это прикладной сегмент аналитической химии, называемый аналитическим контролем. Аналитический контроль- это определение состава веществ и материалов по документированной в установленном порядке процедуре с последующим оцениванием соответствия объекта установленным требованиям.

В настоящем сообщении охарактеризованы основные особенности аналитического контроля - отбор представительной пробы, методика анализа как главная составляющая аналитического контроля, метрологические характеристики и метрологическое обеспечение, унификация и стандартизация, аккредитация аналитических лабораторий, заключения о соответствии объектов исследования установленным требованиям.

Работа выполнена при софинансировании Минобрнауки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСИС» на 2013-2020 г.г., К1-2014-026, и при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-00688 А.

## **«ЭЛЕКТРОННЫЕ НОСЫ» НА НАНОВЕСАХ. ОЖИДАНИЯ И РЕАЛЬНОСТЬ**

**Кучменко Т.А.**

*Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
394036, Воронеж, проспект Революции, 19, e-mail: tak1907@mail.ru*

Одним из актуальных, выступающих за рамки традиционных подходов в анализе, является направление по формированию интегрального «образа» объекта. При этом возможны несколько подходов в получении как можно большей информации об образце по некоторой части его свойств. Первый подход – формирование в визуальный образ (диаграмму) показателей нескольких различных показателей анализируемой пробы, например, содержание металлов, кислот, летучих компонентов, фенолов, некоторых других показателей качества или безопасности. Анализ особенностей образа проб позволяет предположить причины этого отклонения, выявить фальсификат или решить более сложные задачи. Второй подход заключается в оцифровке с помощью нескольких близких по природе детекторов и представлении в виде образа сигналов («визуального отпечатка» откликов) на некоторые компоненты пробы (присутствие, содержание). Особенность этого подхода заключается в том, что применяется система детекторов неселективных, перекрестно чувствительных к некоторым компонентам пробы. При этом затруднено традиционное установление качественного и количественного состава пробы. Но именно неопределенная реакция массива детекторов (сенсоров различного типа) отражает особенность сканирования сложного состава образца. При этом фиксируется только малая часть компонентов, например, содержание электролитов, отдельных ионов, легколетучих, электроно-акцепторных/ донорных соединений. Такие образы проб получают с применением систем электронные «нос, язык, глаз».

Наиболее чувствительными сенсорами сорбционного типа в системах «электронный нос» являются пьезокварцевые высокочастотные микровесы, с пределом детектирования до  $10^{-15}$  г. Достоинствами пьезовесов являются легкое управление избирательностью, малое время отклика и быстрое протекание взаимодействий на границе раздела фаз из-за применения нано- и микросорбционных фаз. «Визуальные отпечатки» сигналов массива разнохарактерных сенсоров содержат качественную и количественную информацию о сорбирующейся сенсорами части анализируемой пробы. Несмотря на известную неопределенность этой информации, «электронные носы» пьезосорбционного типа нашли широкое применение в анализе проб сложного, переменного состава. Тем не менее, не следует ожидать идентичности информации такого вида приборов и аналогичных по протекающим взаимодействиям, например, хроматографическим методом.

## NEW ANALYTICAL TECHNIQS IN VERIFICATION OF DESTRUCTION AND NONPROLIFERATION OF CHEMICAL WEAPONS

**Rybalchenko I.V.,<sup>a,b</sup> Fateenkov V.N.<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>*Kostroma State Technological University, Dzerzhinskogo, 17, Kostroma, 156013, Russia, e-mail: rivrus@mail.ru*

<sup>b</sup>*FSBE "27 Scientific Centre" of the Ministry of Defense of the Russian Federation, Brigadirsky pereulok, 13, Moscow, 105005, Russia*

The Convention on the Prohibition of the Development, Production, Stockpiling and Use of Chemical Weapons and on their Destruction (the Chemical Weapons Convention, or CWC) was signed in Paris in 1993 and came into force in 1997. In connection with the ratification of the CWC, for verification of destruction and nonproliferation of chemical weapons, analytical determination of chemical warfare agents and related chemicals has become particularly important. The methodology of laboratory analysis for identifying toxic substances and exposure victim specimens including preliminary rapid screening, sample pretreatment, and instrumental analysis by hyphenated mass spectrometry is under continues investigation with participation of leading analytical laboratories from the State Parties of the CWC.

In the frame of the project supported by the Russian Science Foundation the conditions of chromatographic separation and mass-spectrometric detection of CWC controlled compounds in a variety of ionization techniques (electron impact, chemical ionization, electrospray ionization, atmospheric pressure chemical ionization) and analyzers (time-of-flight, tandem mass spectrometry, triple quadrupole, ion trap) have been investigated. Original approaches for identification and determination of main markers of toxic substances in samples of complex composition were developed.<sup>1-3</sup> During the work 66 electron ionization mass spectra and chemical ionization mass spectra of 73 toxic substances controlled by the CWC were calculated and recorded for the first time, and relevant databases of mass spectra were created.

### References

1. Baygildiev T., Braun A., Stavrianidi A., Rodin I., Shpigun O., Rybalchenko I., Ananieva I. *European Journal of Mass Spectrometry*, 2015, **21**, 733.
2. Terentyev A.G., Morozik Yu.I., Rybal'chenko I.V., Dudkin A.V., Smirnov A.O., Galyaev G.V. *Journal of Analytical Chemistry*, 2016, **71**, 13
3. Rodin I.A., Braun A.V., Baygildiev T.M., Anan'eva I.A., Shpigun O.A., Rybalchenko I.V. *Journal of Analytical Chemistry*, 2015, **70**, 1671

This work was supported by Russian Science Foundation, project 15-13-10005.

# **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

**HIGHLY CHEMILUMINESCENT GRAPHENE NANOCOMPOSITES FOR  
BIOASSAYS****Cui H., Shu J.N., Li Q., Liu D.Q., Li G.X., Liu X.Y.***University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui,  
230026, P. R. China, e-mail: hcui@ustc.edu.cn*

Graphene-based nanocomposites are of special importance because the multifunctional composites may combine the unique properties of graphene nanomaterials with new properties and functions of other components. Such nanocomposites exhibit improved electrical conductivity, mechanical strength, or enhanced functionalities such as loading capacity and catalytic activity, etc. They have been applied in various fields such as electronics, catalysis, sensing and biotechnologies. In recent years, chemiluminescence (CL) functionalized graphene nanocomposites have attracted much attention in bioassays.<sup>1-4</sup> However, CL efficiency of these nanocomposite need to be improved in order to obtain high sensitivity. Recently, in our group, novel concept on immobilizing both of CL reagent and catalyst on the surface of graphene to synthesize highly chemiluminescent graphene nanocomposites has been proposed. Herein, we report our recent progress regarding the subject. First, graphene nanocomposites bifunctionalized by CL reagents *N*-(aminobutyl)-*N*-(ethylisoluminol) (ABEI) and catalyst were developed, including hemin/ABEI/graphene and horseradish peroxidase/ABEI/graphene.<sup>5-6</sup> Second, Co(tryptophan)<sub>2</sub>/lucigenin bifunctionalized graphene oxide were synthesized. The as-prepared graphene nanocomposites exhibited excellent CL activity, which was successfully used as nanointerface to develop bioassays for the determination of TNT, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ascorbic acid.<sup>6-7</sup> The proposed bioassays are sensitive, fast, simple and low-cost. The work demonstrates that CL reagent/catalyst bifunctionalized graphenes are ideal CL nanointerfaces for bioassays, which is of great application potential in the field of clinical diagnosis, biomedicine and environmental monitoring.

The support of these researches by the National Natural Science Foundation of P. R. China (Grant Nos. 21475120) is gratefully acknowledged.

**References**

1. W. Shen, Y. Q. Yu, J. N. Shu, H. Cui, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 2894-2896.
2. Y. He, H. Cui, *Chem. Eur. J.*, 2012, 18, 4823-4826.
3. Y. Q. Yu, M. Zhou, W. Shen, H. L. Zhang, Q. Cao, H. Cui, *Carbon*, 2012, 50, 2539-2545.
4. L. F. Gao, H. L. Zhang, H. Cui, *Biosens. Bioelectron.*, 2014, 57, 65-70.
5. D. Q. Liu, G. M. Huang, Y. Q. Yu, Y. He, H. L. Zhang, H. Cui, *Chem. Commun.*, 2013, 49, 9794-9796.
6. X. Y. Liu, Z. L. Han, F. Li, L. F. Gao, G. L. Liang, H. Cui, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2015, 7(33), 18283-18291.
7. G. X. Li, X. X. Yu, D. Q. Liu, X. Y. Liu, F. Li, H. Cui, *Anal. Chem.*, 2015, 87, 10976-10981.

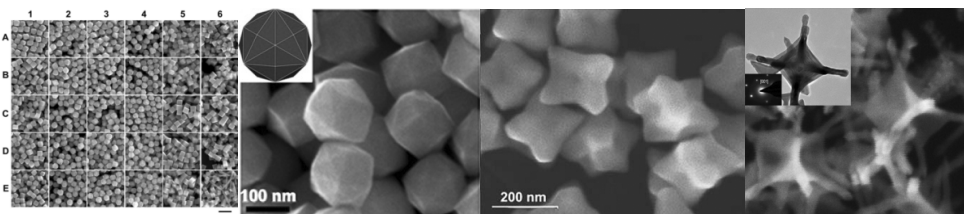
## SHAPE-CONTROLLED SYNTHESIS OF METAL NANOCRYSTALS AND THEIR ELECTROCHEMILUMINESCENT APPLICATIONS

**XU Guobao,<sup>a</sup> LAI Jianping,<sup>a,b</sup> NIU Wenxin,<sup>a,b</sup> ZHANG Ling<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup>State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, P. R. China

<sup>b</sup>Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, e-mail: [guobaoxu@ciac.ac.cn](mailto:guobaoxu@ciac.ac.cn)

The properties of noble-metal nanocrystals strongly depend on their shapes and sizes, and shape-controlled syntheses of noble-metal nanocrystals have been extensively studied.<sup>1,2</sup> We have used seed-mediated growth methods and hydrothermal methods for the synthesis of high-quality noble metal nanocrystals (Fig. 1), such as rhombic dodecahedral, cubic, and octahedral gold and palladium nanocrystals,<sup>3,4</sup> convex hexoctahedral palladium@gold core-shell nanocrystals with {431} high-index facets,<sup>5</sup> and platinum highly concave cube with one leg on each vertex<sup>6</sup> during the past few years. The electrochemiluminescent properties of the as-prepared nanostructures were studied.<sup>7</sup>



**Figure 1.** Images of some synthesized metal nanocrystals.

### References

1. W. X. Niu, G. B. Xu, *Nano Today*, 2011, 6, 265–285.
2. J. P. Lai, W. X. Niu, R. Luque, G. B. Xu, *Nano Today*, 2015, 10, 240–267.
3. W. X. Niu, L. Zhang, G. B. Xu, *ACS Nano*, 2010, 4, 1987–1996.
4. W. X. Niu, S. L. Zheng, D. W. Wang, X. Q. Liu, H. J. Li, S. Han, J. A. Chen, Z. Y. Tang, G. B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 697–703.
5. L. Zhang, W. X. Niu, W. Y. Gao, L. M. Qi, J. P. Lai, J. M. Zhao, G. B. Xu, *ACS Nano*, 2014, 8, 5953–5958.
6. J. P. Lai, W. X. Niu, W. J. Qi, J. M. Zhao, S. P. Li, W. Y. Gao, R. Luque, G. B. Xu, *ChemCatChem*, 2015, 7, 1064–1069.
7. Z. Y. Liu, W. J. Qi, G. B. Xu, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 3117–3142.

We gratefully acknowledge support from the National Natural Science Foundation of China, 21475123.

**INTERACTION STUDY OF DNA AND SMALL MOLECULE BY DUAL  
POLARIZATION INTERFEROMETRY****Yang X.**

*State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry,  
Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, China,  
e-mail: xryang@ciac.ac.cn*

Biochemical evidence suggests that DNA is among the principal cell targets of many drugs. Many small molecules, such as anticancer drugs or metal ions, that bind to DNA are clinically proven therapeutic agents or *toxic substances*. The study of DNA and small molecule interaction is very valuable for probing the mechanism of the interaction and establishing convenient methods for understanding the functions of the small molecules.

Dual polarization interferometry (DPI) is a real-time, label-free analytical technique, that is specifically developed for the study of biomolecular interaction.

The real-time conformational changes of cytosine (C)-rich ssDNA oligonucleotides upon binding with silver ions ( $\text{Ag}^+$ ) were studied using DPI<sup>2</sup>. Upon the addition of  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  selectively bound to cytosine–cytosine mismatches and formed C– $\text{Ag}^+$ –C complexes, inducing change of the structure of the C-rich ssDNA from random coil conformation to duplex conformation. Besides, cysteine could specifically capture  $\text{Ag}^+$  from C– $\text{Ag}^+$ –C complexes and transformed the structure of the C-rich DNA back from rigid double-stranded conformation to random coil conformation, which allowed cysteine to be detected selectively as well. We had also employed DPI technique for the investigation of the interaction between anticancer drug coralyne and adenine-rich ssDNA oligonucleotides<sup>3</sup>, the interaction between  $\text{Hg}^{2+}$  and T-rich oligonucleotides<sup>4</sup>, and so on<sup>1,5,6</sup>. Not only can the DPI technique give a simple sensor response function but, more importantly, provide both kinetics and structural information.

**References**

1. Zheng,Y.; Hu,T.; Chen,C.X.; Yang\*,F.; Yang\*,X. R.; *Chem. Commun.* 2015, 51, 5645
2. Zheng,Y.; Yang,C.; Yang\*,F.; Yang\*,X.R.; *Anal. Chem.* 2014, 86, 3849
3. Wang,Y.; Wang,J.; Yang,F.; Yang\*,X.R.; *Anal. Chem.* 2012, 84, 924
4. Wang,Y.; Zheng,Y.; Yang,F.; Yang\*,X.R.; *Chem. Commun.* 2012, 48, 2873
5. Wang,J.;Xu,X.W.;Zhang,Z.X.; Yang,F.; Yang\*,X.R.; *Anal. Chem.* 2009, 81, 49145
6. Wang,J.; Coffey,P.D.; Swann,M.J.; Yang,F.; Lu,J.R.; Yang\*,X.R.; *Anal. Chem.* 2010, 82, 545

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China, 21435005 and 21175124.



## НОВЫЕ ВАРИАНТЫ ON-LINE КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ АНАЛИТОВ В КАПИЛЛЯРНОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗЕ

**Бессонова Е.А., Карцова Л.А.**

*Санкт-Петербургский государственный Университет, Институт химии,  
199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7-9,  
e-mail: [bessonova.elena.a@gmail.com](mailto:bessonova.elena.a@gmail.com)*

Предложены новые подходы on-line концентрирования для высокочувствительно-го электрофоретического (КЗЭ, МЭКХ, КЭХ) определения биологически активных веществ (белков, стероидных гормонов, катехоламинов, аминокислот, лекарственных препаратов) в биологических жидкостях с использованием в качестве стационарных и псевдостационарных фаз ионных жидкостей (ИЖ) на основе имидазола для снижения пределов обнаружения. Получены сравнительные оценочные характеристики по пределам обнаружения, эффективности, селективности разделения, факторам концентрирования.

Выявлены возможности ионных жидкостей с алкильным радикалом  $C_{12}$  и  $C_{16}$  ( $C_{12}MImCl$ ,  $C_{16}MImCl$ ) в процессах on-line концентрирования (*стэкинг с усилением поля; стэкинг в сочетании с "водной пробкой"; свипинг* и др.) ионных и нейтральных аналитов методами КЗЭ и МЭКХ с нормальной и обращенной полярностью. Обнаружено, что свипинг с введением ионной жидкости  $C_{16}MImCl$  в фоновый электролит в концентрации выше критической концентрации мицеллообразования позволяет сконцентрировать аналиты в 83-112 раз. Пределы обнаружения катехоламинов – 0,1 мкг/мл.

Установлено, что использование ИЖ в условиях свипинга с высокопроводящей матрицей пробы, приводит к увеличению эффективности до  $\sim 1 \cdot 10^6$  т.т., что обеспечивает снижение пределов обнаружения катехоламинов до 50 нг/мл, для стероидных гормонов до 25-100 нг/мл. Методом мицеллярной электрокинетической хроматографии обнаружен синергетический эффект совместного введения ИЖ и додецилсульфата натрия в фоновый электролит при разделении стероидных гормонов, приводящий к значительному росту эффективности.

В оптимизированных условиях проведен анализ образцов крови и мочи. Разработанные подходы позволяют расширить аналитические возможности метода капиллярного электрофореза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-00735-а и 16-03-00791-а. Выражаем благодарность Ресурсному образовательному центру по направлению химия Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.

## НОВЫЕ ДЕРИВАТИЗАЦИОННЫЕ МАТРИЦЫ В МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ МАЛДИ

**Борисов Р.С.,<sup>а,б</sup> Половков Н.Ю.,<sup>а</sup> Слюндина М.С.,<sup>а</sup> Заикин В.Г.<sup>а</sup>**

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

<sup>б</sup>Российский университет дружбы народов, 117198, Москва, Миклухо-Маклая, 6

Одна из существенных проблем, встречающихся при использовании масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) в органической химии является низкая эффективности десорбции/ионизации неполярных и слабополярных соединений, практически не способных к присоединению к молекуле протона или катиона, либо к депротонированию молекулы. Не меньшие затруднения вызывает и малая информативность получаемых масс-спектров, которые, с одной стороны, удобны для определения молекулярно-массовых параметров аналитов, а с другой, не позволяют устанавливать их тонкую структуру. Одним из путей решения этих проблем является химическая модификация исследуемых соединений с введением легко ионизируемой группы или остатков дериватирующего агента для установления особенностей строения аналитов. Наиболее оптимальным подходом при этом является использование таких соединений, которые одновременно могли бы выступать в роли как дериватирующего агента, так и матрицы. В настоящей работе этот принцип был применен при анализе кетонов, альдегидов и соединений со свободными амино-группами методом МАЛДИ. В основу их положена способность данных субстратов образовывать основания Шиффа.

В качестве потенциальных матричных соединений для химической модификации карбонил-содержащих аналитов были опробованы различные ароматические амины (замещенные ариламины, триптамин), а в случае соединений со свободными амино-группами - замещенные бензальдегиды и ацетофеноны. Масс-спектры МАЛДИ исходных карбонильных соединений практически не содержали пиков ионов аналитов. Общий вид масс-спектров продуктов дериватизации существенно различался: при использовании ариламинов пики ионов проихводных имели крайне малую интенсивность или отсутствовали вовсе, в то время как применение триптамина позволило зарегистрировать интенсивные пики ионов целевых соединений. В случае соединений с первичными амино-группами наилучшие результаты были достигнуты при использовании 2,5-дигидроксиацетофенона и 2,4-дигидрокибензальдегида.

## МОНИТОРИНГ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СТРЕССА И МЕДИЦИНА

**Брайнина Х.З.,<sup>а</sup> Казаков Я.Е.<sup>б</sup>**

*<sup>а</sup>Уральский государственный экономический университет, 620144, Екатеринбург, 8 Марта, 62, e-mail: baz@usue.ru*

*<sup>б</sup>АО «Медицинские технологии», 620057, Екатеринбург, Кузнечная, 83*

В основе феномена окислительного стресса лежат окислительно-восстановительные реакции, происходящие в клетках организма как в нормальных условиях, так и при реализации типовых общепатологических процессов. Причиной его возникновения является дисбаланс между продукцией оксидантов, инициирующих процессы свободнорадикального окисления, и активностью нейтрализующей их системы антиоксидантной защиты организма. Универсальность окислительного стресса делает его мониторинг важным диагностическим интегральным показателем состояния здоровья. Проблемы мониторинг обусловлены отсутствием единого стандарта измерений и способа выражения концентрации, что делает несопоставимыми опубликованные данные.

Возникновение и проявления окислительного стресса определяется электронно-донорно-акцепторными свойствами исследуемой системы, т.е. окислительный стресс имеет электрохимическую природу, поэтому мы рассматриваем именно электрохимические методы определения антиоксидантной/оксидантной активности биологических объектов, как максимально полно отвечающие природе явления. В докладе представлены новые варианты предложенного нами ранее потенциометрического метода определения антиоксидантной [1] и оксидантной [2] активности, а также результаты анализа плазмы крови групп пациентов с разными патологиями. Источниками информации служит сдвиг потенциала электрода медиаторной системы при введении в неё анализируемого объекта.

Показано снижение уровня АОА у пациентов с ишемической болезнью сердца, артериальной гипертензией, и злокачественными новообразованиями.

### **Литература**

1. Brainina Kh.Z., Ivanova A.V., Sharafutdinova E.N., Lozovskaya E.L., Shkarina E.I. Talanta, 2007, **71**, 13.
2. Scholz F., Gonzalez G., Carvalho L, Hilgemann M., Brainina Kh., Kahlert H., Jack R., Minh D. Angew. Chem. Int. Ed., 2007, **46**, 8079.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, проект 1458.

**НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЛАБИЛЬНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ/ИОНИЗАЦИИ****Буряк А.К., Гончарова И.С., Пыцкий И.С., Шафигулина А.Д.***Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, 31/4, e-mail: akburiyak@mail.ru*

Исследование поверхности конструкционных материалов методом лазерной десорбции/ионизации (ЛДИ) представляет собой современный метод анализа поверхности. Этот метод позволяет анализировать все типы соединений, в том числе лабильные, находящиеся на поверхности металлов и сплавов<sup>1</sup>. Традиционный подход, широко применяемый для органических соединений, это использование матрицы, вариант МАЛДИ. Специально подготовленная поверхность, способная ионизировать аналит – вариант ПАЛДИ.

Вместе с тем, сечения ионизации различных металлов существенно различаются, что приводит к различиям в эффективности их определения. Для преодоления этих ограничений предлагается использовать реакции получения производных с металлами, имеющими высокие сечения ионизации<sup>2</sup>. Такие реакции можно проводить непосредственно на исследуемой поверхности. Одним из примеров является использование серебра, отличающегося высоким сечением ионизации и, соответственно, позволяющим получать интенсивные сигналы в масс-спектрах.

Выяснено, что в условиях ЛДИ возможно образование смешанных кластеров серебра со свинцом и оловом, что позволило существенно повысить интенсивности пиков в масс-спектрах таких смешанных соединений. Возможно использование серебра для повышения чувствительности и при определении оксидов и сульфидов. Предлагаемый подход имеет не только теоретическое, но и практическое значение поскольку позволяет получать трехмерные диаграммы распределения анализируемых компонентов, что дает возможность изучать морфологию и химию поверхности.

***Литература***

1. Buryak A.K., Serdyuk T.M. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2011, 47, 911.
2. Гончарова И.С., Пыцкий И.С., Буряк А.К. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2014, 50, 591.

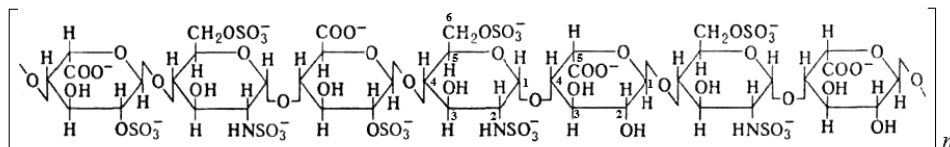
Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН, 10.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕПАРИНА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ И СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА

**Вишенкова Д.А., Короткова Е.И., Соколова В.А.**

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634034, Томск, проспект Ленина, 43а, e-mail: vishenkova\_darya@mail.ru*

Гепарин является одним из основных лекарственных средств для лечения и профилактики тромбозов, обладает антикоагулянтным, противогипоксическим, анальгетическим, спазмолитическим и противовоспалительным действием. В химическом отношении макромолекула гепарина представляет собой линейную неразветвленную цепь гетерополисахарида, состоящего из сульфатированных гептасахаридных фрагментов (рисунок 1)<sup>1</sup>.



**Рисунок 1.** Структура повторяющегося гептасахаридного фрагмента гепарина

Целью настоящей работы стала оценка возможности определения гепарина с помощью спектральных и электрохимических методов анализа. Электрохимические исследования осуществлялись на анализаторах ТА-2 (ООО «Томьяналит», Россия, г. Томск) и Mini and Microelectrode system УМμЕ (Чехия) с трехэлектродными системами. Спектральные характеристики изучались с помощью *УФ-Вид спектрофотометра Agilent Cary 60*.

По результатам исследований выполнено определение гепарина в модельных растворах методом постоянно-токовой вольтамперометрии на ртутно-пленочном электроде, модифицированном малахитовым зелёным, и методом дифференциально-импульсной катодной вольтамперометрии на ртутном электроде типа «висячая капля». А также с помощью УФ-спектрофотометрии получен суммарный спектр многокомпонентного фармакологического раствора гепарина с максимумами поглощения на характерных длинах волн: 252 нм, 257 нм, 262 нм.

### **Литература**

1. Алекперов А.Ф., Алиев А.М. *Комплексообразующие свойства гепарина с органическими катионами*, Фармация, 1987, **36** (1), 80-85.

## **СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫЕ И ЛИНЕЙНЫЕ ВЫСОКОФТОРИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ – МОДИФИКАТОРЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Дзема Д.В., Карцова Л.А., Капизова Д.А.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, 198504,  
Санкт-Петербург, Университетский проспект, 26, e-mail: dasha.dzema@gmail.com*

В работе обсуждаются различные аспекты применения водорастворимых сверхразветвленных полимеров (СРП) типа *ядро-оболочка* на основе полиэтиленimina (PEI) с олигосахаридной оболочкой (OS), а также высокофторированных полимеров с ионогенными терминальными группами в качестве добавок в элюент и/или фоновый электролит. Последние получены радикальной полимеризацией с дальнейшим проведением полимераналогичных превращений терминальных групп для получения различных функций:  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOK}$ ,  $-\text{SO}_3^-\text{NEt}_4^+$ ,  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $-\text{CONH}_2$ , что способствовало и увеличению растворимости фторполимеров в водно-органических средах.

Показано, что синтезированные фторполимеры могут выступать в роли псевдостационарных фаз, позволяя с высокой селективностью и эффективностью (до 1 млн. т.т./м) разделять гидрофобные стероидные гормоны методом капиллярного электрофореза. Доказан факт динамической модификации такими полимерами стенок кварцевого капилляра, что позволяет контролировать и обращать электроосмотический поток, а также блокировать на поверхности капилляра силанольные группы  $-\text{OH}$ . Добавка полимера с  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$  группами в фоновый электролит, предотвращает сорбцию белков, позволяя достигать эффективности  $90 \div 250$  тыс. т.т./м. Применение их в ВЭТСХ и ВЭЖХ приводит к росту эффективности гидрофильных и гидрофобных аналитов, что указывает на способность фторполимеров модифицировать как полярную, так и неполярную стационарные фазы.

Установлено, что динамическая модификация стенок капилляра комплексами «PEI-OS -  $\text{Cu}^{2+}$ » обеспечивает создание устойчивого в диапазоне pH от 2 до 10 покрытия, что было использовано для высокоэффективного ( $\sim 300$  тыс.т.т.) электрофоретического определения катехоламинов,  $\beta$ -блокаторов, аминокислот и белков.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-00735-а и 16-03-00791-а.

## ВЫСОКОТОЧНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРОКОМПОНЕНТОВ В ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ АЭС-ИСП

**Евдокимов И.И., Пименов В.Г., Фадеева Д.А.**

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН,  
603950, Нижний Новгород, Тропинина, 49, e-mail: iliya@citydom.ru*

В настоящее время актуальна разработка новых экспрессных методов высокоточного определения макрокомпонентов в оптических материалах и их прекурсорах. Обычно для этих целей применяют гравиметрические и рентгеновские методы анализа. Гравиметрические методы характеризуются длительностью и трудоёмкостью, а для применения рентгеновских методов, как правило, необходимы наборы адекватных образцов сравнения (ОС). Приготовление адекватных ОС во многих случаях является отдельной, порой сложной задачей.

Целью настоящей работы является исследование возможностей метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) для определения макрокомпонентов в оптических материалах на примере стёкол систем As-Se и As-S, керамик на основе Mg-Al- и Zn-Al-шпинелей и алюмоиттриевого граната, включая их прекурсоры.

Метод АЭС-ИСП был выбран ввиду таких его достоинств, как: 1) высокая прецизионность измерения аналитического сигнала ( $S_r \approx 0.001 - 0.01$ ); 2) сравнительно слабые взаимные влияния элементов; 3) возможность использования ОС в виде растворов; 4) возможность анализировать малые аналитические навески (1 – 100 мг), что важно для дорогостоящих проб (например, с изменённым изотопным составом элементов); 4) доступность и широкая распространённость АЭС-ИСП.

Показано, что при правильном выборе условий анализа и при использовании градуировочных функций в относительных концентрациях возможно снижение относительной погрешности, связанной с измерением аналитического сигнала, до уровня 0.001 и ниже.

Показано, что градуировочные растворы возможно экспрессно приготовить на основе доступных простых веществ чистотой 3N – 4N. Достижимая относительная погрешность отношения концентраций определяемых элементов в таких растворах составляет < 0.001.

На основе проведённых исследований разработаны методики определения макрокомпонентов в стёклах систем As-Se, As-S; в керамиках на основе Mg-Al- и Zn-Al-шпинелей и на основе алюмоиттриевого граната, включая их прекурсоры, с относительной погрешностью 0.001 – 0.005. По метрологическим характеристикам метод АЭС-ИСП не уступает рентгеновским и не требует наборов твёрдых адекватных ОС.

**ЭКСПРЕСС-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ****Желновач А.В., Маслаков П.А., Перова И.Г., Маслакова Т.И.***Уральский государственный лесотехнический университет,  
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, e-mail: maslakovati@gmail.com*

В настоящее время тест-средства (оптические элементы) для определения в воде ионов металлов, благодаря своей компактности, простоте манипуляции, энергосбережению с успехом применяются не только для регулирования технологических процессов, но и для контроля объектов окружающей среды в режиме on line.

Возможность уникального сочетания высокочувствительного органического реагента, матрицы-носителя и способа регистрации аналитического сигнала позволяет разработать индивидуальный подход к определению содержания любых ионов токсичных металлов в водных средах.

В докладе систематизированы сведения о возможности использования бензазолилформазапов для тест-определения ионов Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II) после их предварительной сорбции на поверхности носителя – целлюлозосодержащей матрицы (ЦСМ), полученной в виде бумажных отливок из шелухи риса органосольвентным способом делигнификации. Изотермы сорбции ионов металлов в системе «раствор ацетата металла – матрица» наиболее полно описываются уравнением Ленгмюра ( $r = 0,975$ ), чем уравнением Френдлиха ( $r = 0,854$ ). Согласно экспериментальным данным в области малых концентраций эффективность сорбции ионов металлов на ЦСМ зависит от их ионного радиуса, причем константа сорбции увеличивается в ряду:  $0,0064 < 0,0086 < 0,0129 < 0,0315$ , соответственно для Zn(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II).

При «проявке» сорбированных на ЦСМ ионов металлов с помощью бензазолилформазапов установлено активное влияние строения органических реагентов на селективность комплексообразования и контрастность аналитической реакции. Так, при взаимодействии гидроксифенилбензоксазолилформаза с ионами Cu(II), Ni(II) и Zn(II) визуальный эффект наблюдается уже при  $C_m \leq 0,05$  мг/л. Самой высокой контрастностью ( $\Delta\lambda = 130$  нм) характеризуется реакция комплексообразования 1-(*p*-толил)-3-метил-5-(бензилбензимидазол-2-ил)формаза с ионами Pb(II), диапазон линейности соответствует концентрациям 0,05-1 мкг/мл.

При апробировании разработанных оптических элементов на реальных объектах показано удовлетворительное совпадение данных визуального определения с результатами количественного анализа в области средних значений стандартной шкалы.



## МЕТОДИКА КАЛИБРОВКИ ИНТЕГРИРУЮЩЕЙ СФЕРЫ

**Звеков А.А.,<sup>а</sup> Каленский А.В.,<sup>б</sup> Пидгирный М.П.,<sup>б</sup> Ананьева М.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Институт углекислого и химического материаловедения СО РАН,  
650000, Кемерово, Советский проспект, 18, e-mail:zvekova@gmail.com

<sup>б</sup>Кемеровский государственный университет, 650043, Кемерово, Красная, 6

Одним из препятствий при применении интегрирующей сферы в методах спектроскопии светорассеивающих является полуколичественный характер результатов измерений, так как образец обычно находится вне сферы и значительная часть рассеянного излучения теряется. В настоящей работе предложена методика определения параметров интегрирующей сферы, которая позволяет проводить количественное сравнение результатов измерения и моделирования.

Получены спектральные зависимости коэффициентов диффузного отражения  $R$  и полного пропускания  $T$  (диффузная и баллистическая компоненты) коллоидных систем содержащих поглотитель излучения (метиленовый красный) и рассеиватель (наночастицы диоксида титана). Показано, что в области отсутствия поглощения отношение  $F(\lambda) = \frac{T + R - 100 \cdot \exp(-k_s l)}{100 \cdot (1 - \exp(-k_s l))} \approx 0.53$ , где  $k_s$  – спектральная зависимость показателя рассеяния. Величина  $F$  практически не зависит от длины волны и концентрации рассеивателя, что означает меньший поперечный размер области рассеяния света, чем окна сферы.

Проведены расчеты спектральных зависимостей  $R(\lambda)$  и  $T(\lambda)$  в рамках уравнения переноса излучения при варьировании эффективного показателя преломления материала кюветы, и максимальных углов проникновения излучения в сферу с использованием предварительно полученных спектральных зависимостей показателей поглощения раствора метиленового красного и показателя рассеяния взвеси диоксида титана. Спектральные зависимости  $R(\lambda)$  и  $T(\lambda)$  полученные с образцами различной концентрации описываются при близких значениях параметров. Предложенная методика калибровки позволяет непосредственно использовать методы теории переноса излучения для восстановления спектральных зависимостей показателей поглощения и рассеяния из экспериментальных данных. Обсуждаются возможности применения методики для задач аналитической и физической химии.

Работа поддержана грантом Президента РФ, МК-4331.2015.2, Российским Фондом Фундаментальных Исследований, 16-32-00286 мол\_а, и Министерством образования и науки РФ, НИР 3603 по заданию 64/2014.

## ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДОВ ЭЛЕКТРОАНАЛИЗА В ОЦЕНКЕ ПОЛИФЕНОЛ-ПРОТЕИНОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

**Зиятдинова Г.К., Козлова Е.В., Будников Г.К.**

*Казанский федеральный университет,  
420008, Казань, Кремлевская, 18, e-mail: Ziyatdinovag@mail.ru*

Основным источником фенольных антиоксидантов (АО) являются продукты питания, содержащие широкий круг биологически активных веществ, оказывающих взаимное влияние, что может приводить к изменению свойств отдельных соединений, в том числе их *in vivo* и *in vitro* биодоступности. Так, возможно прямое взаимодействие фенольных АО с липидами, полисахаридами и протеинами матрицы, причем последнее наиболее значимо, поскольку заметно сказывается на антиоксидантных свойствах фенольных соединений. Поэтому разработка новых способов оценки взаимодействий фенольных АО с протеинами представляет практический интерес.

Фенольные АО легко вступают в реакции переноса электрона, что позволяет использовать для решения поставленной задачи методы гальваностатической кулонометрии и вольтамперометрии. Показано, что кулонометрическое титрование электрогенерированными гексацианоферрат(III)-ионами открывает новые возможности для оценки полифенол-протеиновых взаимодействий, так как титрант селективен по отношению к фенольным соединениям. В условиях дифференциально-импульсной вольтамперометрии в качестве аналитического сигнала использовали токи окисления полифенолов на поликверцетин-модифицированном электроде.

В качестве модельных соединений были выбраны природные фенольные АО (рутин, кверцетин, дигидрокверцетин, катехин и эпигаллокатехингаллат) и молочные протеины (казеин, бычий сывороточный альбумин и  $\beta$ -лактоглобулин). *In vitro* биодоступность полифенолов оценивали как долю свободного фенольного АО. Установлено, что содержание доступного полифенола уменьшается по мере увеличения доли протеина в смеси, приводя к снижению *in vitro* биодоступности полифенолов.

Разработанные подходы апробированы на образцах чая, являющегося источником природных полифенолов в рационе человека. В качестве параметра, отражающего *in vitro* биодоступность полифенолов в присутствии протеинов молока, использовали антиоксидантную емкость (АОЕ). Установлено, что АОЕ чая значительно уменьшается в присутствии молока.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00507-а.

## pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ НИТРОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ НАНОПОРИСТЫХ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Ковалева Е.Г.,<sup>а</sup> Молочников Л.С.,<sup>б</sup> Степанова Д.П.,<sup>а</sup> Исакова К.Е.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: e.g.kovaleva@urfu.ru  
<sup>б</sup>Уральский государственный лесотехнический университет,  
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37

Нанопористые и наноструктурированные оксидные материалы в настоящее время находят широкое применение в различных отраслях науки и техники, включая гетерогенный катализ и адсорбцию крупных и мелких молекул. Данный обзор посвящен методикам определения важных электростатических характеристик поверхности и кислотно-основных свойств функциональных групп наноструктурированных и нанопористых оксидов кремния, алюминия, титана и циркония с помощью pH-чувствительных нитроксильных радикалов как спиновых зондов и меток<sup>1,2</sup>.

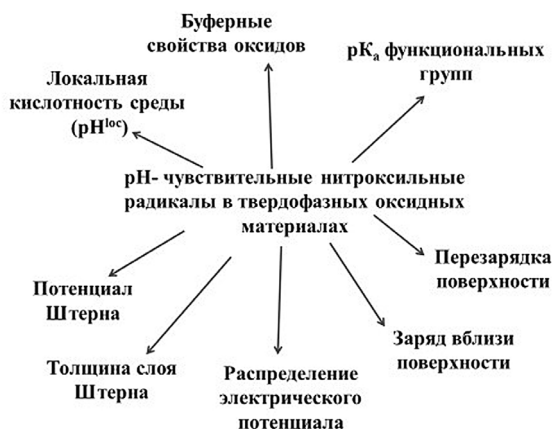


Рисунок 1.

### Литература

1. Kovaleva E.G., Molochnikov L.S. Nitroxides: Theory, Experiment and Applications. Ed. Kokorin, A.I., InTech, 2012, 211-246.
2. Kovaleva E.G., Molochnikov L.S., Venkatesan U., Marek A., Kozhikhova K.V., Mironov M.A., Smirnov A.I. *J. Phys. Chem. C*, 2016, DOI:10.1021/acs.jpcc.5b10241.

Работа выполнена при поддержке программы МО РФ, 1.1.07 ЕЗН, 2007-2011, и гранта РФФИ, проект 14-03-00898.

## МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МЕТАЛЛАМИ ГРАФИТОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

**Колпакова Н.А., Дьяченко Е.Н., Оськина Ю.А., Шашков А.Б.**

*Национальный Исследовательский Томский политехнический университет, 634050,  
Томск, проспект Ленина, 30, e-mail: nak@tpu.ru*

В последние годы в электрохимических методах анализа часто используются модифицированные металлами графитовые электроды (ГЭ). Как правило указывается, что модификаторы повышают чувствительность определения элемента. Очень редко исследуется роль модификатора. Очень часто образование бинарного осадка (модификатор + определяемый элемент) приводит к образованию новых фазовых структур на поверхности ГЭ. Электроокисление компонентов из этих структур приводит к появлению дополнительных сигналов на вольтамперных кривых, природа которых неизвестна, как и возможность использовать их в аналитических целях. Свойство таких электродов, модифицированных наночастицами металлов, изучены мало, потому что оценить состав наноразмерных фазовых структур известными рентгеноструктурными методами не представляется возможным.

В работе проведены исследования и разработана методика оценки фазового состава наноразмерных бинарных осадков, осажденных на поверхность ГЭ. Для определения размеров наночастиц на поверхности ГЭ использовался метод растровой электронной микроскопии. Для оценки состава ИМС или твердого раствора на поверхности электрода разработан расчетный метод, основанный на оценке смещения потенциала максимума пика селективного электроокисления металла из твердого раствора или ИМС. Оценка реальной поверхности электрода проводилась кулонометрически и с использованием метода хроноамперометрии.

Полученные данные использованы для оценки качества изготавливаемых электродов для вольтамперометрических измерений, для теоретического обоснования выбора модификатора, позволяющего увеличивать чувствительность определяемого элемента, а также для определения ряда элементов на модифицированных металлами ГЭ методом инверсионной вольтамперометрии, которые не имеют собственных пиков электроокисления (родий, платина) в рабочей области ГЭ.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания «Наука», 3805 (1.1488.2015).

## ИЗОТОПНАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

**Кроль О.В.,<sup>а</sup> Виниченко Н.В.,<sup>а,в</sup> Голинский Д.В.,<sup>а</sup> Белый А.С.,<sup>а,в</sup> Дроздов В.А.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,  
644040, Омск, Нефтезаводская, 54

<sup>б</sup>Омский региональный Центр коллективного пользования СО РАН,  
644040, Омск, Нефтезаводская, 54, e-mail: ole-jolie@yandex.ru

<sup>в</sup>Омский государственный технический университет,  
644050, Омск, проспект Мира, 11

Применение метода изотопной масс-спектрометрии (ИМС) открывает дополнительные возможности для исследования некоторых каталитических процессов. Проведенные ранее работы с использованием реагентов с мечеными атомами показали важность и актуальность полученных результатов<sup>1,2</sup>.

Следующий этап исследований посвящен изучению процессов взаимодействия метана с C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> углеводородами. В данной работе получены результаты по превращению метана (<sup>13</sup>CH<sub>4</sub>) с пентаном (n-C<sub>5</sub>) на катализаторе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с нанесенными благородными металлами.

Продукты реакций в виде газовой или жидкой фаз разделяли на газовом хроматографе и анализировали на магнитном масс-спектрометре *Delta V Advantage*. Количественное содержание изотопа <sup>13</sup>C рассчитывается относительно международного стандарта VPDB. Анализ образцов показал, что все ароматические соединения (бензол и толуол) содержат <sup>13</sup>C. Количество обогащенных продуктов различается в зависимости от природы нанесенного металла.

Полученные результаты дают возможность для развития и усовершенствования процессов переработки углеводородных газов. Таким образом, использование высокочувствительного экспрессного метода ИМС для исследования данных каталитических реакций позволило подтвердить участие метана в образовании ароматических углеводородов.

### **Литература**

1. Голинский Д.В., Виниченко Н.В., Пашков В.В., Удрас И.Е., Кроль О.В., Талзи В.П., Белый А.С. *Кинетика и катализ*, 2016, в печати.
2. Potapenko O.V., Doronin V.P., Sorokina T.P., Krol O.V., Likholobov V.A. *Applied Catalysis A: General*, 2016, **516**, 153.

Работа выполнена на приборной базе Омского ЦКП СО РАН.

**РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ ГОЛОГРАФИЯ КАК МЕТОД  
3D-ВИЗУАЛИЗАЦИИ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ****Кузнецов М.В.,<sup>а</sup> Огородников И.И.,<sup>а</sup> Яшина Л.В.<sup>б</sup>**<sup>а</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, Первомайская, 91, e-mail: kuznetsov@ihim.uran.ru<sup>б</sup>Московский государственный университет,  
119991, Москва, Ленинские горы, 1/3, e-mail: Yashina@inorg.chem.msu.ru

Атомная структура поверхности занимает важное место в современной науке о материалах. Очевидные успехи в этой области связаны с развитием экспериментальных методов изучения поверхности и теоретических подходов ее моделирования. Одной из проблем анализа состояния поверхности является определение позиций атомов не только на поверхности, но и в слоях, непосредственно примыкающих к ней. Если в первом случае исчерпывающую информацию дает метод сканирующей туннельной микроскопии, то для анализа атомной структуры второго, третьего и т.д. слоев под поверхностью требуются подходы, использующие эффекты рассеяния и дифракции, например, электронов. В докладе обсуждаются возможности и результаты реализации нового подхода в анализе атомной структуры поверхностных слоев твердого тела, основанного на совместном использовании методов фотоэлектронной дифракции и голографии. Здесь в качестве носителей аналитической информации выступают электроны от внутренних источников – атомов-эмиттеров, расположенных как на поверхности, так и под ней на глубине до 3-5 нм<sup>1</sup>. Выделяя фотоэлектроны конкретного сорта атомов можно, вместе с количественной и химической информацией получать данные об их локальном структурном окружении и, в конечном итоге, восстанавливать и визуализировать атомную структуру поверхностных слоев в виде 3D-изображений<sup>2</sup>. В настоящей работе мы демонстрируем возможности фотоэлектронной голографии при изучении топологических изоляторов на основе слоистых кристаллов Bi<sub>2</sub>X<sub>3</sub> (X=Se,Te)<sup>3</sup>.

**Литература**

1. Кузнецов М.В., Огородников И.И., Ворох А.С. *Успехи химии*, 2014, **83**, 13.
2. Matsushita T., Matsui F., Daimon H., Hayashi K. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2010, **178**, №1-3, 195.
3. Kuznetsov M.V., Yashina L.V., et. al., *Phys. Rev. B.*, 2015, 91, № 8, 085402.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-00121.

## РЕНТГЕНОВСКИЙ СПЕКТРОМЕТР ПОЛНОГО ВНЕШНЕГО ОТРАЖЕНИЯ С ВОЛНОВОДОМ-РЕЗОНАТОРОМ ПРИ РАСПОЛОЖЕНИИ ОБРАЗЦА В ПОЛЕ ЭТОГО РЕЗОНАТОРА

Лукьянченко Е.М.,<sup>а</sup> Егоров В.К.,<sup>б</sup> Руденко В.Н.,<sup>а</sup> Егоров Е.В.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>ООО «Полюс», С-Петербург, e-mail: emluk@mail.ru

<sup>б</sup>Институт Проблем Технологии Микроэлектроники РАН,  
142432, Черноголовка, акад. Осипьяна, б

Метод рентгенофлуоресцентного анализа в условиях полного внешнего отражения (РФА ПВО) является одним из наиболее эффективных методов элементного анализа материалов [1]. Для формирования рентгеновских потоков повышенной радиационной плотности в РФА ПВО спектрометрии, является плоский рентгеновский волновод-резонатор. Сравнение схем РФА ПВО и РФА ПВО с волноводом-резонатором (РФА ПВОВР) представлено на рис. 1.



Рис. 1 Сравнение рентгенооптических схем традиционного РФА ПВО (а) и РФА ПВОВР (б)

**Рисунок 1.** Сравнение рентгенооптических схем РФА ПВО (а) и РФА ПВОВР (б).

В рентгенооптической схеме РФА ПВОВР, располагаем исследуемый образец на кварцевой подложке прямо в потоке волновода-резонатора (рис. 2). В этом случае образец замыкает плоскость одного из рефлекторов и тогда эффективность возбуждения максимальна. В докладе приведены аналитические характеристики метода и примеры его применения в нанотехнологии, экологии, медицине, нефтехимии [2].

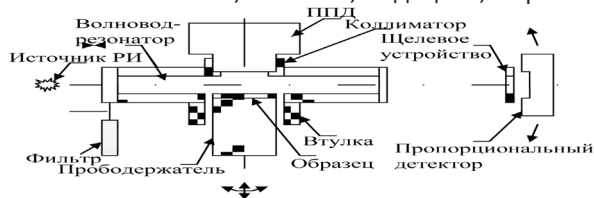


Рис. 2 Сравнение рентгенооптических схем традиционного РФА ПВО (а) и РФА ПВОВР (б)

**Рисунок 2.** Схема модифицированного РФА ПВОВР спектрометра.

### Литература

1. Klockenkamper R. Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis. – NY: Wiley, 1997. – 245p.
2. Лукьянченко Е.М. и др. // Съезд аналитиков России, 2013, Москва, 98.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 15-08-02618.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ

Мальцев А.С., Бахтеев С.А., Юсупов Р.А.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет  
имени Кирова, 420015, Казань, Карла Маркса, 68, e-mail: artemmaltsev1@gmail.com*

В работе представлены результаты определения токсичных элементов в пищевой продукции, как в жидких (молоко, питьевая вода, соки, алкогольная продукция), так и в твердых образцах (мясная продукция, твердая молочная продукция).<sup>1,2</sup> Произведено сравнение с нормами ПДК, установленными для этих объектов.

Представлены методики пробоподготовки для качественного и количественного анализа. Для количественного анализа используется метод введения внутреннего стандарта, в качестве которого выбран раствор кобальта с известной концентрацией.

Разработана методика неdestructивного определения токсичных элементов в пищевой продукции методом РФА ПВО. Оценены метрологические характеристики разработанной методики.

Метод РФА ПВО реализован на спектрометре S2 PICOFOX компании Bruker.

В работе также рассмотрены альтернативные способы подготовки подложек, использующихся в качестве прободержателей и влияние их загрязненности на конечные результаты анализа.

Рассчитаны экспрессность и экономичность проведения анализа пищевых продуктов на наличие токсичных элементов методом РФА ПВО относительно других наиболее используемых в этой сфере аналитических методов, как атомно-абсорбционная спектроскопия и атомно-эмиссионная спектроскопия. Использование РФА ПВО как альтернативного метода позволяет экономить время анализа в 3 раза.

### **Литература**

1. Мальцев А.С. Анализ концентраций токсичных элементов в молоке методом РФА ПВО/ А.С.Мальцев, Махмуд Башар Абдулазиз, С.А.Бахтеев, Р.А.Юсупов// Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т.18. № 20. С.117-118
2. Пашкова Г.В. Рентгенофлуоресцентный анализ молока и основанных на нем продуктов/ Г.В. Пашкова// Аналитика и контроль. 2010. Т.14. № 1. С. 4-15

Работа выполнена в рамках утвержденного задания 4.1584.2014/К конкурсной части государственного задания на 2014-2016 гг. Измерения проведены на оборудовании ЦКП КНИТУ.



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СВИНЦА В ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ В ДИАПАЗОНЕ 0,0030 – 0,050 МГ/Л МЕТОДОМ РФА ПВО

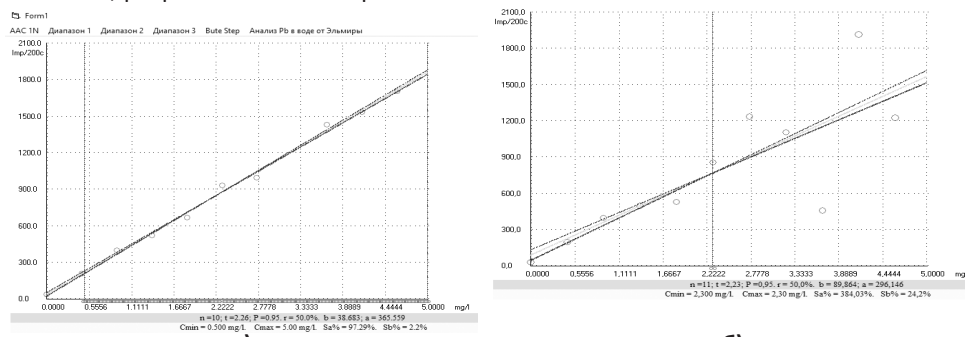
**Махмуд Башар Абдулазиз,<sup>а,б</sup> Бахтеев С.А.,<sup>б</sup> Юсупов Р.А.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Кафедра химии Колледжа «Образование для чистой науки»,  
Университет Анбар, Ирак

<sup>б</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
420015, Казань, Карла Маркса, 68, e-mail: bashar\_msc@yahoo.com

В работе предложен экспрессный и экономичный метод анализа свинца в питьевых водах в области концентраций 0.0030 – 0.050 мг/л. Представлены экономичность, экспрессность, информативность и метрологические характеристики градуировочных функций и результатов анализа. Показаны необходимость во время отбора проб питьевой и природной пресной воды добавления азотной кислоты особой чистоты с концентрацией 0.1 моль/л в количестве 10% от объема пробы воды, а так же нормирования сигнала анализируемого элемента внутренним стандартом.

Метрологическая проработка проведена с помощью программного алгоритма «МП-343», разработанного авторами.



**Рис. 1** – Зависимость сигнала Pb от концентрации Pb(II) в растворе с нормировкой (а) и без нормировки (б).

### Литература

1. Пашкова Г.В., Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентное определение элементов в воде с использованием спектрометра с полным внешним отражением // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 2. С. 120-140.
2. Толоконников И.А., Савичев А.Т., Москалец А.С. Новые возможности энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного способа для анализа питьевых вод // Ж. аналит. химии. 2009. Т. 64, № 9. С. 944-948.

Работа выполнена в рамках утвержденного задания 4.1584.2014/К конкурсной части государственного задания на 2014-2016 гг.

## **СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СРЕД**

**Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Ситникова В.Е.**

*Тверской государственный университет,  
170002, Тверь, Садовый переулок, 35, e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru*

В настоящее время производство различных дисперсных полимерных материалов, таких как композиты, мембраны, сорбенты и др., быстро растет. Существует множество методов для характеристики строения таких материалов, но каждый из них имеет свои преимущества и недостатки. Спектроскопический метод, предложенный нами и используемый в оптическом диапазоне длин волн (УФ, видимый, ближний, средний и дальний ИК диапазоны), является неразрушающим, не требует сложной подготовки образцов и открывает дополнительные возможности для анализа полимерных дисперсных систем.

Известно, что при прохождении излучения через образец его ослабление происходит за счет поглощения и рассеяния. Суть нашего спектроскопического подхода заключается в выделении и анализе компоненты, связанной с ослаблением падающего на образец излучения за счет его рассеяния на порах или частицах наполнителя. После соответствующей обработки спектров рассеяния с помощью предлагаемого метода можно оценить пористость или степень наполнения полимерного материала, распределение рассеивающих частиц по размерам, анизометрию и ориентацию анизометричных рассеивающих частиц в объеме полимерной матрицы.

Метод был апробирован при изучении различных полимерных рассеивающих («мутных») сред: трековые мембраны, ксерогели, композиты с различными типами наполнителей, смеси, реакторные порошки и др. В ходе проведенных исследований установлено, что во всех случаях наблюдается эффект упругого дифракционного рассеяния. Полученные сведения о строении анализируемых материалов нашли свое подтверждение при их анализе независимыми методами оптической и электронной микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №4.1325.2014/К), государственного задания "Обеспечение проведения научных исследований" на базе ЦКП Тверского государственного университета и Российско-Германского междисциплинарного научного центра (G-RISC).

## ПОЛИМЕРНЫЕ И ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

**Писарев О.А.,<sup>а,б</sup> Полякова И.В.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
199004, Санкт-Петербург, Большой проспект В.О., 31, e-mail: chrom79@yandex.ru

<sup>б</sup>Санкт-Петербургский государственный политехнический университет  
Петра Великого, 195251, Санкт-Петербург, Политехническая, 29

Разработаны методы синтеза новых полимерных и органо-неорганических молекулярно импринтированных сорбентов со свойствами искусственных макромолекулярных рецепторов, имитирующих биоспецифическое сродство к молекулам лизина, эритромицина, мочевой кислоты, глюкозы и холестерина. Оптимизация условий синтеза осуществлена путем варьирования термодинамического качества растворителя, количества и длины кросс-агента, природы порообразователя, степени разбавления смеси функциональных мономеров, связанных с темплатами, а также соотношения функциональный мономер/кросс-агент/темплат. С целью увеличения кинетической доступности и динамической специфичной емкости искусственных рецепторов разработаны методы поверхностного импринтинга полимерных и гибридных органо-неорганических матриц.

Исследованы равновесная и кинетическая селективности сорбции целевых биологически активных веществ (БАВ) синтезированными сорбентами, а также соотношение вкладов специфичных и неспецифичных взаимодействий в общую селективность извлечения целевых токсинов из модельных растворов и многокомпонентных смесей.

Определены интервалы скоростей подвижной фазы, когда целевые БАВ двигаются по сорбционной колонке в равновесном динамическом режиме. Получены условия равновесного обострения сорбционных фронтов целевых БАВ в случае смешанных взаимодействий сорбент-сорбат.

Систематически исследованы области неравновесных режимов динамики сорбции, при которых дистанция между разделяемыми БАВ значительно увеличивается при существенном сокращении времени эксперимента по сравнению с традиционным принципом максимального различия коэффициентов распределения в рамках равновесного сорбционного процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00862.

## ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАНАРНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ГАЗОВОГО АНАЛИЗА

**Платонов И.А., Платонов В.И., Горюнов М.Г.**

*Самарский государственный аэрокосмический университет им. акад. С.П.  
Королева, 443086, Самара, Московское шоссе, 34, e-mail: pia@ssau.ru*

Ярко выраженной тенденцией развития современного приборостроения является миниатюризация аналитической аппаратуры с целью проведения конкретных видов анализа<sup>1</sup>. К достоинствам микроприборов можно отнести малые габариты, вес и экспрессность анализа. Кроме того, использование микроприборов позволяет проводить анализ «на месте» и получать результаты в режиме реального времени, при этом существенно уменьшается вероятность изменения пробы при ее хранении и транспортировке, экономятся время и средства на консервацию и перевозку образцов. Применение миниатюрных газохроматографических модулей, благодаря использованию современных технологий и материалов, в том числе микроэлектромеханических систем, открывает новые возможности для обеспечения безопасности на производствах, в машиностроении, в космонавтике, а также в решении задач нефте- и газоперерабатывающего комплекса<sup>2</sup>. В работе представлен микрохроматограф (узлы и блоки которого изготовлены на плоскости), не уступающий по метрологическим характеристикам стационарным газовым хроматографам, доступный широкому кругу потребителей. В процессе работы были решены следующие задачи: изготовлены микродозатор газовых проб, микрохроматографическая колонка на плоскости, термохимический детектор, адаптированный для работы с узлами на плоскости.

### ***Литература***

1. Микрофлюидные системы для химического анализа / Под ред. Золотова Ю.А., Курочкина В.Е.. М: ФИЗМАТИЗДАТ, 2011. 528 с.
2. Борзенко А.Г. // *Научное приборостроение*. 2005.Т. 15. № 3.С. 22.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы» (RFMEFI57514X0106)

## ПРОИЗВОДНЫЕ С ФИКСИРОВАННЫМ ЗАРЯДОМ В МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ МАЛДИ: АНАЛИЗ СПИРТОВ И ФЕНОЛОВ

**Половков Н.Ю.,<sup>а</sup> Жилиев Д.И.,<sup>а</sup> Ильюшенкова В.В.,<sup>а,б</sup> Борисов Р.С.,<sup>а,б</sup> Заикин В.Г.<sup>а</sup>**

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

<sup>б</sup>Российский университет дружбы народов, 117198, Москва, Миклухо-Маклая, 6

Являясь эффективным методом исследования высокомолекулярных и полярных органических соединений, масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) имеет один существенный недостаток: многие малополярные и неполярные соединения не удается ионизировать этим методом. Одним из перспективных подходов, позволяющих существенно преодолеть этот недостаток, является привлечение предварительной дериватизации, основанной на введении в анализируемую молекулу ковалентно-связанного заряда, который обеспечивает десорбцию катионов под действием лазерного луча. Разработке такой методики для анализа спиртов и фенолов и посвящена настоящая работа.

В основе предлагаемого способа химической модификации лежит ацилирование аналитов галогенангидридами галоген-замещенных кислот в присутствии азотистых оснований. Предполагается, что в такой трехкомпонентной реакционной смеси реакции ацилирования спиртовой группы и кватернизации амина будут протекать параллельно, причем спирты могут подвергаться ацилированию не только ангидридами кислот, но и возникающими из них аммонийными солями.

В качестве аналитов и реагентов нами были выбраны коммерчески доступные соединения: различные терпенолы, хлорзамещенные фенолы и ацилирующие агенты с атомом галогена в углеводородной цепи. Зарегистрированные масс-спектры МАЛДИ производных, полученных как из индивидуальных соединений, так и их смесей, содержали только пики катионных частей этих молекул, что позволяет однозначно устанавливать молекулярные массы исходных аналитов. При этом наилучшие результаты были достигнуты при использовании в качестве ацилирующих агентов 3-йод- и 3-бромпропионил хлорида, а также 5-бромвалерил хлорида.

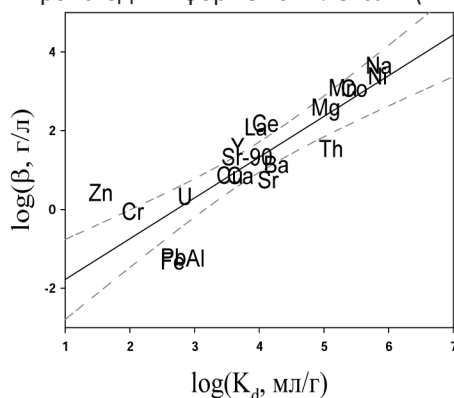
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-07616а.

## РЕАКЦИИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ПРИ СООСАЖДЕНИИ С ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

**Поляков Е.В., Волков И.В., Хлебников Н.А., Иошин А.А.**

*Институт химии твердого тела, УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, Первомайская, 91, e-mail: polyakov@ihim.uran.ru*

Доклад посвящён исследованию гуминовых кислот (НА) как природных многофункциональных реагентов в реакциях сорбции ионов микроэлементов (М) методом соосаждения/коллоидно-химической экстракции<sup>1</sup>. Обсуждаются результаты исследования сорбции ионов М образцами растворов природных и синтетических НА в режиме соосаждения с протонированной НА при pH=2 и последующей коллоидно-химической экстракцией комплексов  $M(НА)_n$  | НА(colloid) в изобутиловый спирт. Анализ моделей сорбционного взаимодействия ионов М с НА показал, что адекватно описывает изученные системы модель Лангмюра с двумя типами сорбционных центров. Сорбция ионов М коллоидом НА происходит в форме комплекса  $M(НА)_n$  с  $n=1$ .



**Рисунок.** Соотношение устойчивости несорбирующегося  $M(НА)_2$ -комплекса ( $\beta$ ) и сродства ( $K_d$ ) комплекса  $M(НА)$  при соосаждении с НА, pH=2, 22 С.

Комплексы  $M(НА)_n$  с  $n=2$  в процессе соосаждения являются несорбируемыми ( $K_d < 1$ ). Установлены сорбционное сродство ( $K_d$ ) комплексов  $M(НА)_n$  для  $n=1$ , устойчивость ( $\beta$ ) комплексов микроэлементов с  $n=2$  (см. рисунок). Обсуждаются проблемы использования найденных закономерностей соосаждения микроэлементов/радионуклидов с НА на принципах конкурентной сорбции и зелёной химии в технологиях дезактивации поверхностей, почв, донных отложений.

### Литература

1. Поляков Е.В. 7-я Российская конференция по радиохимии "Радиохимия-2012", 2012, Дмитровград: ООО ВДВ ПАК, 2012, 343.

Работа поддержана РФФИ, проект 16-33-00136, УрО РАН, проект 15-6-3-2.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ОРГАНОВ И ТКАНЕЙ МОРСКИХ ГИДРОБИОНТОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

**Полякова Н.В., Стеблевская Н.И.**

*Институт химии ДВО РАН, 690022, Владивосток,  
проспект 100-летия Владивостока, 159, e-mail: nvpolyakova@mail.ru*

К настоящему времени накоплен огромный материал о химическом составе морских организмов. Результаты исследований микроэлементного состава морских гидробионтов были получены на организмах как океанической пелагиали, так и обитающих в прибрежных акваториях и эстуариях рек. Причем именно в последнем случае колебания концентраций микроэлементов, в том числе и токсичных, в результате антропогенного воздействия значительно варьируют и непостоянны в компонентах среды по сравнению с океаническими водами. Поэтому количественная оценка содержания микроэлементов в морских организмах в сравнительном аспекте важна как для практических целей, так и для решения фундаментальной проблемы – выяснения причин, определяющих микроэлементный состав. Знание элементного состава органов и тканей морских промысловых гидробионтов позволяет правильно судить об их качестве, пищевой ценности и безопасности, кроме того, в этом направлении требуются дальнейшие исследования для установления пороговых концентраций, превышения которых ведет к необратимым физиологическим процессам.

Для объективной оценки содержания элементов, и особенно микроэлементов в органах и тканях гидробионтов необходимо использовать современные высокоточные и экспрессные методы анализа. В данной работе определение концентрации элементов проводили методами рентгенофлуоресцентного анализа: энергодисперсионным (ЭДФА) и с полным отражением (РФА ПВО). Рентгенофлуоресцентный метод характеризуется широким диапазоном определяемых элементов (от Na до U) и их концентраций: от 100 до 10<sup>-4</sup>% для ЭДФА, от 100 до 10<sup>-8</sup>% для РФА ПВО, измеряемых одновременно за короткий (100-500с) промежуток времени. Количественное определение элементов проводили с использованием методов внутреннего стандарта (РФА ПВО) и фундаментальных параметров (ЭДФА), точность контролировали по стандартным образцам состава и аттестованным смесям. Объекты исследования – промысловые и культивируемые гидробионты залива Петра Великого (Японское море).

Полученная нами информация о содержании элементов, в том числе токсичных, в органах и тканях гидробионтов дополняет и расширяет сведения о химико-экологической ситуации в заливе Петра Великого.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА ГИДРОБИОНТОВ ОЗЕРА БАЙКАЛ

**Раднаева Л.Д.,<sup>а,б</sup> Базарсадуева С.В.,<sup>а</sup> Тараскин В.В.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Байкальский институт природопользования СО РАН,  
670047, Улан-Удэ, Сахьяновой, 6, e-mail: radld@mail.ru

<sup>б</sup>Бурятский государственный университет, 670000, Улан-Удэ, Смолина, 24а

Озеро Байкал - Участок Мирового Природного Наследия, старейший (25 млн. лет) и самый большой (23000 км<sup>3</sup>) пресноводный водоем в мире с уникальной ихтиофауной, большая часть видов которой – эндемичные. Глубоководные сообщества рыб и других организмов приспособились к высокому давлению, низкой температуре и нерегулярным источникам питания. Систематических исследований особенностей биохимии глубоководных организмов практически не проводилось. В ходе Международной экспедиции «Миры на Байкале» при помощи глубоководных обитаемых аппаратов «Мир-1» и «Мир-2» решались самые важные задачи исследования и получения новых данных об экосистеме, рельефе и геологии озера Байкал.

Впервые проведено систематическое изучение ЖК-профилей байкальских рогаткообразных рыб (подотряд Cottoidei), принадлежащих к различным экологическим группам. Обнаружена зависимость ЖК состава мышечных тканей рыб от образа жизни. Абисальные виды характеризуются большей степенью ненасыщенности, чем приспособленные к обитанию в пелагиали. При этом у абисальных видов содержатся меньшие уровни ПНЖК и НЖК, а у пелагических – большие уровни МНЖК. Обнаружены видовые особенности ЖК-состава, а также меньшая степень ненасыщенности сердечных тканей по сравнению с мышечными. Выявлен липидный состав (около 100 соединений) и определены маркерные компоненты микроорганизмов (ЖК, альдегиды, стерины) в глубоководных губках и донных осадках методом ГХ-МС. Данные о вариациях уровней жирных кислот в гидробионтах озера Байкал в зависимости от различных факторов могут использоваться при мониторинге экологического состояния озера Байкал.

Работа выполнена в рамках программы ФНИ государственных академий наук, проект V. 46.5.2, комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН № II.2 «Интеграция и развитие» и при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-44-042330.



## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА МЕТАСТАБИЛЬНОЙ СИСТЕМЫ СПЛАВОВ КАДМИЙ – СУРЬМА МЕТОДОМ ЛОКАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

**Рублинецкая Ю.В., Слепушкин В.В., Лосева М.А., Ильиных Е.О.**

*Самарский государственный технический университет, 443100, Самара,  
Молодогвардейская, 244, e-mail: july\_rub@mail.ru*

Равновесная диаграмма состояния системы термических сплавов Cd – Sb может быть представлена как совокупность двух простых эвтектических диаграмм на основе компонентов Cd – CdSb и CdSb – Sb<sup>1</sup>. В метастабильном состоянии обнаружены ещё два соединения, которые имеют состав: Cd<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> и Cd<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>. В связи с этим, при литье сплавов в изложницу, возникает проблема оперативного контроля фазового состава слитков сплава и приведения их в равновесное состояние.

Предложена простая и экспрессная методика оценки фазового состава сплавов Cd – Sb методом локального электрохимического анализа (ЛЭА)<sup>2</sup>. Результаты такого анализа приведены в таблице. Очевидно, что метод ЛЭА более чувствителен по сравнению с традиционным методом рентгенофазового анализа (РФА) при определении фазового состава сплавов в метастабильном состоянии.

**Таблица 1.** Результаты фазового анализа образцов сплавов Cd – Sb методами РФА и ЛЭА

Содержание Cd в сплаве, % масс.	Фазовый состав	
	метод РФА	метод ЛЭА
100,00	Cd	Cd
69,61	Cd, Cd <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> , CdSb	Cd, Cd <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> , Cd <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> , CdSb
19,97	CdSb, Sb	Cd <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> , CdSb, Sb
00,00	Sb	Sb

### **Литература**

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Том I - М.: Металлургиздат, 1961. – 608 с.
2. Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В. Локальный электрохимический анализ. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 312 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания в сфере научной деятельности в части проведения научно-исследовательских работ (фундаментальных научных исследований, прикладных научных исследований и экспериментальных разработок) и РФФИ, проект 16-38-00816.

## ДУГОВОЙ ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ БЕЗ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ОБРАЗЦОВ

**Савинов С.С., Дробышев А.И.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, e-mail: s.s.savinov@spbu.ru*

Модернизация методов элементного анализа жидких биологических объектов является одним из важных направлений развития современной аналитической химии. Среди методов атомного спектрального анализа наиболее востребованными для решения указанной задачи являются атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС–ИСП) и атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией (ААС–ЭТА). Однако, указанные методы обладают рядом недостатков, в частности, ААС–ЭТА в общем случае является одноэлементным методом, а для АЭСА–ИСП необходимо проводить пробоподготовку (минерализацию или разбавление). Альтернативой может являться дуговая АЭС сухого остатка, которая позволяет напрямую анализировать малые объемы неорганических проб с низкими пределами обнаружения, однако, прямой анализ биопроб невозможен из-за матричных влияний.

Цель данной работы – разработка способа определения микроэлементного состава биологических жидкостей с использованием указанного метода минуя этап минерализации пробы. Исследования выполнялись на установке МФС-8 с использованием многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС («ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск). Растворы сравнения для построения градуировочных графиков готовились путем разбавления деионизированной водой стандартного многоэлементного раствора CertiPUR IV.

Разработанный способ анализа был использован для определения содержаний эссенциальных и токсичных микроэлементов в образцах сыворотки крови и слюны. Правильность результатов подтверждена методом разбавления и добавок, а также сравнением с результатами референтных методов. Найденные содержания элементов в биопробах и их интервалы находятся в удовлетворительном согласии с литературными данными.

При выполнении исследований использовалось оборудование Ресурсного образовательного центра по направлению химия и Ресурсного центра «Методы анализа состава вещества» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

## ОСОБЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТНОЙ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И АКРИЛОНИТРИЛА ПО ДАННЫМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Сазанова Т.С.,<sup>а</sup> Богачева К.В.,<sup>а,б</sup> Мочалова А.Ю.,<sup>б</sup> Воротынцев И.В.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексева,  
603950, Нижний Новгород, Минина, 24, e-mail: yarymova.tatyana@yandex.ru

<sup>б</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603950, Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23

Один из путей развития мембранных технологий газоразделения является улучшение их основных характеристик – проницаемости и селективности, а также устойчивости и механической прочности в условиях эксплуатации. Существенное улучшение этих свойств может быть достигнуто путем блок- и привитой сополимеризации и получения механических полимерных композиций (смесей).

Цель настоящей работы состояла в изучении поверхности полимерных систем на основе хитозана (ХТЗ) и акрилонитрила (АН) в виде блок- и привитого сополимеров методом атомно-силовой микроскопии (АСМ)<sup>1</sup>, который позволяет изучать образцы без предварительной обработки и специальной пробоподготовки, что дает возможность изучать их в неизменном состоянии.

АСМ-сканирование полимерных мембран с помощью сканирующего зондового микроскопа SPM-9700 (Shimadzu, Япония) в режиме модуляции силы позволило определить основные параметры шероховатости их поверхности и провести их топографический анализ. По данным АСМ была выполнена оценка распределения структурных единиц (зерен) по размерам путем аппроксимирования гистограмм с использованием нормального и логнормального законов, справедливость которых была подтверждена с помощью критерия согласия Пирсона<sup>2</sup>, наиболее строгого из известных. А также проведен сравнительный анализ результатов АСМ с результатами физико-механических испытаний.

### **Литература**

1. Сазанова Т.С., Воротынцев И.В., Куликов В.Б., Давлетбаева И.М., Зарипов И.И. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 2.
2. Ханукаева А.Ю., Филиппов А.Н., Бильдюкевич А.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2014. Т. 4. № 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 15-19-10057.

## **ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ**

**Смирнов А.В., Пантелеев М.А., Кривецкий В.В., Румянцева М.Н., Гаськов А.М.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991,  
Москва, Ленинские горы, 1/3, e-mail: gaskov@inorg.chem.msu.ru*

Полупроводниковые газовые сенсоры используются для детектирования опасных химических веществ в воздухе. Снижение нижнего порога обнаружения целевых компонентов возможно путем совмещения полупроводниковых сенсоров с адсорбционным концентрированием. Повышение селективности достигнуто направленным модифицированием поверхности нанокристаллических полупроводниковых оксидов и созданием специфических сорбентов, работающих в режиме адсорбция-термодесорбция. Селективность определения может быть дополнительно повышена за счет каталитического превращения целевых веществ в продукты, детектируемые полупроводниковыми сенсорами более избирательно.

Синтезированы новые сенсорные материалы и сорбенты, высокая реакционная способность и селективность которых достигалась путем направленного модифицирования их поверхности каталитическими кластерами на основе благородных металлов Au, PtO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, PdO или оксидов металлов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO, CuO, MoO<sub>3</sub><sup>1,2</sup>.

Совмещение предварительного концентрирования с полупроводниковыми сенсорами использовано для детектирования ряда токсичных веществ в воздухе на уровне ПДК<sub>р.з.</sub>, в том числе для обнаружения малых концентраций несимметричного диметилгидразина (НДМГ) – высокотоксичного соединения, используемого в ракетной технике. Разработана двухканальная система для определения НДМГ и продукта его каталитической конверсии - диоксида азота. Система позволяет селективно детектировать НДМГ при его содержании в воздухе менее 0,1 мг/м<sup>3</sup>, т.е. менее 1 ПДК<sub>р.з.</sub>.

### ***Литература***

1. Кривецкий В.В., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. *Успехи химии*, 2013, **82**, 917.
2. Marikutsa A.V., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M. *J. Phys. Chem.*, 2014, **118**, 21541.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-19-00120.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ВЫСОКОПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ МАТРИЦАХ

Соснов Е.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26,  
e-mail: sosnov@lti-gti.ru*

Технологии направленного синтеза твердых веществ, развиваемые с 1960-х гг. на базе "остовой" гипотезы В.Б.Алесковского, позволяют формировать на поверхности материалов различного состава и пространственного строения наноструктуры и покрытия наноразмерной толщины с заданными физико-химическими и эксплуатационными свойствами. Однако вследствие локальной неоднородности свойств используемых матриц (наличие структурных дефектов, вакансий, примесей, загрязнений, неравномерность распределения функциональных групп), невозможно гарантировать равномерность распределения наноструктур по поверхности материала и сплошность формируемых покрытий. Особенно заметны отклонения в свойствах различных участков поверхностей при модифицировании матриц с высокой удельной поверхностью и структурной микропористостью.

Необходимость прецизионного контроля характеристик таких материалов требует разработки методов инструментального анализа и оценки свойств на наноуровне. Одним из методов, позволяющих осуществлять контроль с требуемой точностью, является атомно-силовая микроскопия (АСМ), обладающая уникальной чувствительностью, разрешающей способностью и широким спектром исследуемых физико-химических характеристик в сочетании с простотой эксплуатации приборного парка.

В данном сообщении рассмотрены некоторые приемы пробоподготовки и методические особенности АСМ-исследований высокопористых матриц на примере кремнезёмов различного генезиса, обладающих принципиально отличающейся пространственной структурой: крупнопористого силикагеля ШСКГ, кремнезёмов SBA-15 и MT-17a (разработка ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН) с упорядоченным расположением наноразмерных трубчатых пор в процессе химической сборки наноразмерного титаноксидного покрытия. Полученные результаты сопоставлены со структурой оксидных покрытий, формируемых на поверхности плоских подложек (монокристаллический кремний, силикатные стекла) и показана высокая чувствительность АСМ к изменению в процессе химической сборки сверхтонких покрытий элементного состава и морфологии носителя.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00214, и РНФ, проект 14-13-00597.

**СТРАТЕГИЯ ПОИСКОВОГО ИОННОГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ  
КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФЕРЕЗА С УФ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ****Сурсыкова В.В.,<sup>а</sup> Бурмакина Г.В.,<sup>а,б</sup> Рубайло А.И.<sup>а,б,в</sup>**<sup>а</sup>*Институт химии и химической технологии СО РАН,**660036, Красноярск, Академгородок, 50/24, e-mail: viktorija\_vs@list.ru*<sup>б</sup>*Сибирский федеральный университет, 660041, Красноярск, проспектСвободный, 79*<sup>в</sup>*Красноярский научный центр СО РАН, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24*

Метод капиллярного электрофореза с ультрафиолетовым детектированием (КЭ-УФ) с успехом применяется для проведения ионного и молекулярного анализа различных объектов. Чаще всего проводится целевой анализ (target analysis) – определение веществ, которые исследователь заранее ожидает найти в данном объекте. Однако в этом случае возможно совпадение электрофоретических пиков оптимизированных веществ и веществ, чье присутствие исследователь не рассматривал.

В рамках данной работы предлагается стратегия поискового анализа проб неизвестного состава методом КЭ-УФ<sup>1</sup>. Стратегия включает: 1) анализ пробы с использованием стандартных фоновых электролитов для прямого и косвенного детектирования при таких условиях эксперимента, которые позволяли бы зарегистрировать пики с электрофоретическими подвижностями от максимально до минимально возможного значений; 2) расчет электрофоретических подвижностей и предварительная идентификация, 3) оптимизация разделения соединений на основе разности подвижностей и ширины пиков в единицах электрофоретической подвижности<sup>2</sup>, 4) анализ с использованием второго фонового электролита, расчет электрофоретических подвижностей и выбор, в случае необходимости, еще одного фонового электролита. Разработан набор расчетных инструментов ElphoSeparation для реализации стратегии. Проведена апробация предложенного подхода при анализе реального объекта сложного состава – растительного лекарственного препарата «Холосас» на основе водного экстракта из плодов шиповника.

***Литература***

1. Sursyakova V.V., Burmakina G.V., Rubaylo A.I. *Analytical Chemistry*, 2016, In Press.
2. Sursyakova V.V., Rubaylo A.I. *Journal of Separation Science*, 2015, **38**, 690.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-32028 мол\_а.

## НОВЫЕ РАЗРАБОТКИ SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ОЭС-, РФА- И МАСС- СПЕКТРОМЕТРИИ

Хутин А.В., Третьякова Е.Е., Кавер В.А., Калика Ю.В., Школьникова А.С., Ожегов А.Б.

*SPECTRO Technical Service, 620062, Екатеринбург, Гагарина 14-616,  
e-mail: AHutin@spectro-ts.com*

SPECTRO Analytical Instruments (Германия) более 35 лет разрабатывает и производит оборудование для спектрального анализа, позволяющее исследовать элементный состав материалов. SPECTRO регулярно ведёт исследования, дающие возможность совершенствовать существующие технологии и внедрять принципиально новые решения.

1. Технические решения в области Искровой/дуговой-ОЭС-спектрометрии: спектральный диапазон 120-780 нм.; гибридная газонаполненная оптическая система (совмещение технологий детектирования на базе фотоумножителей и ПЗС); интеллектуальная калибровочная логика; технология временного разрешения сигнала SAFT (TRS); анализ единичной искры SSE; метод повышения точности при определении содержания углерода в чугуне.

2. Технические решения в области ЭД-РФА-спектрометрии: трубка с толстым анодом из бинарного сплава Pd/Co вместо стандартной трубки; прямое возбуждение 50 кВ, оптимизированное фильтрами; комбинация прямого возбуждения и поляризации с NAPG; фильтр NAPG для возбуждения линией Co; скоростная система детектирования высокого разрешения.

3. Технические решения в области ИСП-ОЭС-спектрометрии: уникальная система Multi-view – реальные радиальный и аксиальный обзор плазмы в одном приборе; газонаполненная оптическая система по схеме Пашена-Рунге; спектральный диапазон 130-770 нм; генератор с воздушным охлаждением.

4. Технические решения в области ИСП-Масс-спектрометрии: полностью одновременное измерение содержаний изотопов от Li до U (более чем 75 элементов и 210 изотопов); уникальная конфигурация Mattauch-Herzog с двойной секторной фокусировкой; «Нерасходуемый» детектор прямого заряда с 4800 каналами.

Данные технические решения являются уникальными и, в совокупности с проверенными временем технологиями, позволяют существенно улучшить аналитические возможности всех приведенных в докладе спектральных методов исследований.

**НОВЫЕ СЕНСОРЫ НА НИТРОАРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НА БАЗЕ ПИРИМИДИНА И ЕГО АЗОЛОАНАЛОГОВ**

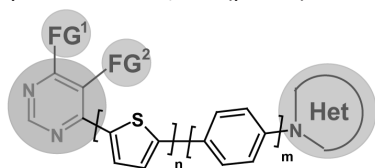
**Чепракова Е.М.,<sup>а</sup> Вербицкий Е.В.,<sup>а,б</sup> Баранова А.А.,<sup>б</sup> Хохлов К.О.,<sup>б</sup> Луговик К.И.,<sup>б</sup>  
Горбунов Е.Б.,<sup>а,б</sup> Русинов Г.Л.,<sup>а,б</sup> Чупахин О.Н.,<sup>а,б</sup> Чарушин В.Н.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Институт органического синтеза им И. Я. Постовского УрО РАН, 620137,  
Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: Cheprakova@ios.uran.ru

<sup>б</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19

Создание новых хемосенсоров для определения нитросодержащих ароматических соединений как опасных экотоксикантов и взрывчатых веществ остается актуальным направлением аналитической и органической химии в связи с увеличением загрязнения окружающей среды и растущей террористической угрозой.

Доклад будет посвящен синтезу новых пуш-пульных систем на основе пириимидина и его азолоаналогов и возможности их применения в качестве сенсоров на нитроароматические соединения, такие как 2,4-динитротолуол, 2,4,6-тринитротолуол, пикриновая кислота, 2,4,6-триамино-1,3,5-тринитробензол и т.д. Будут представлены результаты флуоресцентного титрования, а также данные по сборке и использованию прототипов новых сенсоров на основе наиболее чувствительных из полученных соединений для прибора «Нитроскан» – мобильного обнаружителя нитросодержащих взрывчатых веществ (рис. 1).



**FG** - донорная функциональная группа;  
**Het** - замещенный трифениламинный  
или карбазольный фрагмент

**Схема 1.** Общая форма соединений для хемосенсоров.



**Рисунок 1.** Прибор «Нитроскан».

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения Российской академии наук, программы 15-21-3-6, 15-21-3-9 и 13-3-028-СГ, РФФИ, проекты 14-03-01017-А, 14-03-00479-А и 16-33-00184 мол\_а.



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ АЛЮМИНИЯ, КАЛИЯ И ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ХЛОРАЛЮМИНАТНЫХ ПЛАВАХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Шибитко А.О., Абрамов А.В., Варкентин Н.Я., Денисов Е.И.,  
Лисиенко Д.Г., Ребрин О.И.

Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: anna\_shibitko@mail.ru

Применение хлоралюминатных расплавов для организации второго контура теплоносителя жидкосолевых ядерно-энергетических установок вызывает большой интерес в ядерной технологии<sup>1</sup>. Однако необходим анализ коррозионной стойкости конструкционных материалов в данных солевых системах<sup>2</sup> и, следовательно, методика химического анализа расплавов. В качестве метода анализа выбран рентгеноспектральный флуоресцентный метод.

Разработана методика пробоподготовки солевых плавок и образцов сравнения. Для приготовления образцов сравнения смесь хлоридов (квалификация не ниже «ч.д.а.») плавится в кварцевой ячейке до однородного расплава при 350–450 °С<sup>3</sup>. Расплав разливается в кварцевые кольца, зафиксированные на подложке из оксида бериллия. Полученные таблетки шлифуются сухим способом. Хранение проб допустимо в атмосфере сухого воздуха. Пробы для анализа изготавливаются аналогичным образом.

Рентгенофлуоресцентный анализ осуществляется методом внешнего стандарта. Диапазоны определяемых концентраций: для К 14.5–19.0, для Al 12.5–14.5, для Fe 0.005–0.5, для Cr и Ni 0.005–0.2 мас. %. Измерения проведены на энергодисперсионном спектрометре «ARL QUANT'X» («Thermo Fisher Scientific»). Представляет интерес реализация данной методики также методом волнового рентгенофлуоресцентного анализа.

Для измерения аналитического сигнала элементов выбраны наиболее интенсивные  $K\alpha_{1,2}$ -линии. Подобраны оптимальные условия возбуждения аналитических линий. Произведен учет возможных матричных влияний и спектральных наложений. Проведена оценка точности и чувствительности методики анализа.

### Литература

1. Grenon M., Geist J.J. *Rev. Energ. (Fr.)*, 1974, **25** (263), 477.
2. Abramov A.V. et al. *ECS Transactions*, 2014, **64** (4), 217.
3. Морозов И.С., Цегледы Л. *Журнал неорганической химии*, 1961, **6**, 2766.

## **МАГНИТНАЯ ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ НА НАНОЧАСТИЦАХ МАГНЕТИТА В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ**

**Штыков С.Н., Егунова О.Р., Решетникова И.С., Алексенко С.С.**

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

Перспективность применения магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ) на наночастицах магнетита (МНЧ) в химическом анализе связана с тем, что после разделения и концентрирования неорганических или органических веществ на таком сорбенте, представляющем собой магнитную жидкость, он может быть легко отделен от жидкой матрицы с помощью постоянного магнита. МТФЭ позволяет в несколько раз сократить время пробоподготовки по сравнению с жидкостной экстракцией, хроматографией, центрифугированием или фильтрованием. Важно, что МНЧ не сохраняют остаточного магнетизма после удаления магнитного поля и могут быть снова редиспергированы. Наиболее известным и часто применяемым в методах разделения и концентрирования является магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), реже используют маггемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), еще реже другие оксиды, например марганца, кобальта, никеля или ферриты, например  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ .

Исходные МНЧ сильно агрегируют и обладают слабой адсорбционной способностью. В связи с этим их поверхность модифицируют, покрывая низкомолекулярными высокозарядными ионами (например, цитрат-ионами), анионными или катионными ПАВ, полиэтиленгликолями, катионными или анионными полиэлектролитами, полимерными биомолекулами, а также неорганическими оксидами, металлами, углеродом и т.д., достоинства и недостатки которых будут проанализированы в докладе.

Другая часть обзорного доклада будет посвящена анализу применения МНЧ в методах атомной и молекулярной спектromетрии, масс-спектриметрии, электрохимических, иммунных методах анализа, жидкостной хроматографии, капиллярном электрофорезе, химических наносенсорах для разделения, концентрирования и определения неорганических, органических и биологических соединений. Будет также проведен анализ применения МТФЭ в анализе пищевых, фармацевтических, биологических объектов и объектов окружающей среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-99704а.

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СХЕМ АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТОДОМ АТОМНОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Якубенко Е.В., Черникова И.И., Ермолаева Т.Н.

*Липецкий государственный технический университет,  
39860, Липецк, Московская, 30, e-mail: etn@stu.lipetsk.ru*

Предложены новые схемы анализа конструкционных сталей, ферросплавов, кремнеземистых и магнезиальных огнеупорных материалов, доломитов, железорудного сырья и доменной пыли методом АЭС ИСП, включающие микроволновую пробоподготовку, позволяющую существенно повысить прецизионность, чувствительность и рентабельность анализа, сократить продолжительность и трудоемкость переведения целевых элементов в раствор. Пробоподготовку материалов осуществляли в микроволновых системах "Milestone High Performance Microwave Labstation ETHOS PLUS" (Италия) и "SpeedWave four" ("Berghoff", Германия). Спектральный анализ выполняли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой "iCAP 6500 Duo", оснащенном приставкой для искрового пробоотбора "SSEA" ("Thermo Scientific", Англия).

Оптимизированы условия деструкции проб материалов металлургического производства в условиях микроволнового нагрева в автоклаве. Обоснованы составы растворов кислот, температурно-временные параметры, обеспечивающие растворение пробы за минимальное время и исключающие потери компонентов за счет газообразования. Рекомендовано проводить растворение конструкционных сталей при четырехступенчатом нагреве до 210°C, магнезитов и доломитов при трехступенчатом нагреве до 230°C, кремнеземистых огнеупоров до 250°C.

Описаны условия определения Si, P, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Mo, W в конструкционных легированных сталях методом АЭС и ИСП после микроволновой пробоподготовки и искрового пробоотбора. Установлены условия искрового пробоотбора, обеспечивающие высокую прецизионность определения нормируемых элементов в твердых пробах, в том числе включающим градуировку прибора по растворам стандартных образцов. Показана целесообразность использования Cd и Y в качестве внутреннего стандарта при определении макро и микрокомпонентов (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в магнезитах, доломитах и кремнеземах.

Разработанные методики апробированы в лаборатории металлургического предприятия при анализе стандартных и производственных образцов. Методики характеризуются высокой прецизионностью, рентабельностью и правильностью и внесены в реестр аттестованных методик измерений.

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ $\beta$ – БЛОКАТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЙ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ ТИПА «ЭЛЕКТРОННЫЙ ЯЗЫК»

Яркаева Ю.А., Зильберг Р.А., Хаблетдинова А.И., Сидельников А.В., Майстренко В.Н.

*Башкирский государственный университет, 450074, Уфа, 3. Валиди, 32,  
e-mail: julijajarkaeva05@gmail.com*

В последние годы стало интересным создание и практическое применение химически модифицированных электродов, которые часто используются в мультисенсорных системах типа «электронный язык». Предложена новая трехэлектродная мультисенсорная система для вольтамперометрического анализа антиаритмических препаратов (атенолол, пропранолол, соталол, метопролол, амиодарон, бисопролол) с использованием в качестве модификаторов трех полиариленфталидов (ТО, ТОО, ТООО). Применение трех различных модификаторов обеспечивает условие перекрестной чувствительности электродов, необходимое для функционирования вольтамперометрических систем типа “электронный язык”<sup>1</sup>.

Обработку полученных вольтамперограмм антиаритмических препаратов проводили с помощью хемометрических методов: метод главных компонент (МГК) и метода SIMCA. В большинстве случаев на графиках счетов МГК-моделирования по ГК1-ГК2 вольтамперограммы лекарственных препаратов отнеслись к разным кластерам, зависящим от природы, концентрации вспомогательных веществ. Предложенная система позволяет идентифицировать лекарственные препараты, содержащие как разные активные вещества, так одинаковые активные вещества, но разные вспомогательные компоненты.

Таким образом, с использованием вольтамперометрического «электронного языка» можно проводить экспрессную идентификацию лекарственных средств с высокой точностью.

### **Литература**

1. Сидельников А.В., Зильберг Р.А., Яркаева Ю.А., Майстренко В.Н., Крайкин В.А. Журнал аналитической химии, 2015, Москва, **10**, 1095–1101.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты 15-03-01388-а и 14-03-97067-р\_поволжье\_а.

# **СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

## PREPARATION AND STUDY OF CHARACTERISTICS OF CHLORIDE SELECTIVE ELECTRODE WITH A MONOCRYSTALLINE MEMBRANE

AI-GBURI A.S.

*Institute of Fine Chemical Technology, Moscow Technological University, Moscow,  
119571, Russia, e-mail: mmm\_sss\_yyy\_aaa@yahoo.com*

The priority direction of recent research is to explore new sensor. The reference and sensing electrodes are built into one electrode, which decreases the amount of required solutions and reduces waste. The built-in Sure-Flow reference junction prevents electrodes clogging and provides fast and stable readings. The fact that combining the chloride selective electrodes, which can be bought not always satisfies the growing demand. Because of the high solubility of silver chloride, the best case of sensitivity up to  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/L. In this paper an attempt is made to improve the characteristics of the ion selective electrode, through the transition to polycrystalline membranes to the membrane of the single crystal of silver chloride. The idea lies in the fact that the solubility of single crystals is smaller and can be predicted to improve the sensitivity. An experimental single crystal of silver chloride was granted physical faculties of MSU in the class of nonlinear. The membranes were cut from a single crystal on a lathe. And membranes fixed to the end of the polystyrene tube with caned glue and the interior of the electrode was filled in one case of potassium chloride, in another silver nitrate. Within the reference electrode using the silver wire coated into silver chloride. Here is the resulting electrode characteristics are shown on the table of the graph for comparison between the chart shows the characteristics of the electrode are a silver wire coated into silver chloride. It can be seen from the figure's characteristics limit the sensitivity of the pilot electrode to 0.5 units for chlorined better than silver chloride than polycrystalline cases. The further studied the selectivity of the electrode are that the ratio of potassium, chlorine / bromine by potassium ions potential. Well write now, but preliminary results show that the selectivity of the electrode remains the same.

### **References**

1. Krzysztof MAKSYMIOUK, Agata MICHALSKA – Faculty of Chemistry, University of Warsaw, Warsaw, Poland: CHEMIK 2015, 69, 7, 373–382
2. S. Szabo and I. Bakos Hindawi Publishing Corporation International Journal of Corrosion Volume 2010.

## NON-STEROIDAL ANTI-INFLAMMATORY DRUGS IN THE WASTEWATER OF WASTEWATER TREATMENT PLANTS IN SOUTH TYROL

**Santer J., Santer A.L.**

*Agricultural and Forestry Research Centre Laimburg, I-39020 Auer BZ Italy,  
e-mail: Johann.Santer@provinz.bz.it*

In environmental analysis after emphasizing molecules like the organochloropesticides (DDT etc.) and polychlorobiphenyles (PCB's) probably because the triple quad technology became more and more available and affordable also pharmaceuticals got some prominence, since they became easily analyzable and also because of their certain impact on the environment. Various groups of this contaminants were analyzed, e.g. antibiotics, opioids etc. Special attention may be given to the non steroidal antiinflammatory drugs (NSAID), for at least two reasons: firstly, they are used on a large scale, ibuprofene and diclofenac are within the ten most used drugs<sup>1</sup>. Diclofenac, due to its use as a veterinary drug, is known for its role in the ecological disbalance in the Indian subcontinent as it is responsible for a 99,9% decline of the vulture population<sup>2</sup>. In human health treatments NSAID are used very frequently due to their antipyretic, antiphlogistic and, most of all, analgetic effects. NSAID are part of the bottom rung of the pain-ladder recommended by the World Health Organisation (WHO)<sup>3</sup>.

On the other hand, their physico-chemical properties (high water solubility, acidic pKa, low sorption properties and often poor degradability) allows them to pass through all man-made treatments and natural filtration steps.

The wastewaters of two wastewater treatment plants in South Tyrol were analyzed for non steroidal anti-inflammatory drugs. The determination method chosen was GC/MS after derivatization<sup>4</sup>.

### **References**

1. Retrieved October 20, 2015 from <http://www.stuttgarter-nachrichten.de/inhalt.arzneimittel-rang-liste-lieblings-pillen-der-bundesbuerger.91bcb40e-4456-4aee-aac6-a658aa51c111.html>
2. Oaks J.L., et al. (2004). Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature* 427 (6975) pp. 630-633
3. World Health Organization (ed.) (1996). *Cancer pain relief with a guide to opioid availability*. 2nd ed. Genève
4. Heath E., et al. (2010). Second interlaboratory exercise on non-steroidal anti-inflammatory drug analysis in environmental aqueous samples. *Talanta* 81 (4-5), pp. 1189–1196.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА В МОЧЕ МЕТОДОМ ПАРОФАЗНОГО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Алексеев А.Н., Журба О.М.

*Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований,  
665827, Ангарск, 12а м/р-н, 3, e-mail: labchem99@gmail.com*

Формальдегид относится к наиболее распространённым химическим канцерогенам, ведущим загрязнителям атмосферного воздуха и воздуха замкнутых помещений. Задача определения формальдегида в моче как компонента мониторинга индивидуального воздействия более актуальна и целесообразна, чем его определение в атмосферном воздухе и воздухе жилых помещений.

Существующая на сегодняшний день в РФ методика ОФ ВЭЖХ-УФ определения формальдегида и других альдегидов основана на дериватизации 2,4-динитрофенилгидразином в кислой среде, экстракцией гексаном с последующим упариванием экстракта до сухого остатка и растворении сухого остатка в ацетонитриле<sup>1</sup>. Предел обнаружения – 1 мкг/дм<sup>3</sup> при объёме пробы 50 см<sup>3</sup>. Среди других дериватирующих реагентов для карбонильных соединений особое внимание заслуживает *o*-(2,3,4,5,6-пентафторбензил) гидроксилламин гидрохлорид (ПФБГА)<sup>2</sup>.

Разработанная нами методика определения формальдегида в моче заключается в одновременной дериватизации и извлечении аналита в паровоздушную фазу путём нагрева пробы мочи (1 см<sup>3</sup>) с ПФБГА в запечатанном флаконе. Газохроматографический анализ паровоздушной фазы осуществляется в режиме градиента температуры на капиллярной колонке HP-5 с пламенно-ионизационным детектированием. Предел обнаружения составляет 3.5 мкг/дм<sup>3</sup>. Показатель точности методики не превышает 21%.

Апробация методики на образцах мочи населения Иркутской области показала что, региональные фоновые уровни концентраций формальдегида находятся в интервале 44 – 83 мкг/дм<sup>3</sup>. Таким образом, разработанная методика определения формальдегида в моче методом парофазного газохроматографического анализа в сравнении с методом ОФ ВЭЖХ-УФ отличается более простой пробоподготовкой, малым объёмом анализируемой пробы, меньшей продолжительностью анализа.

### **Литература**

1. Зайцева И.В., Уланова Т.С., Карнажицкая Т.Д. *Гигиена и санитария*, 2002, **2** 77 – 79
2. Cancilla D.A., Que Hee S. *Journal of Chromatography*, 1992, **627**, 1–16.



## ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ВОДНЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ДИАНТИПИРИЛАЛКАНЫ

**Аликина Е.Н., Дегтев М.И., Чегодаева С.В.**

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

Актуальность работы связана с поиском новых, простых и доступных экстракционных систем для извлечения и концентрирования неорганических и органических веществ. Классический жидкостный вариант экстракции «водный раствор – органический растворитель» имеет один существенный недостаток, а именно, необходимость применения летучих и токсичных органических растворителей. В сообщении приведен обобщающий материал, полученный на кафедре аналитической химии ПГНИУ, по расслаиванию водных систем, содержащих диантипирилметан (ДАМ), его алкильные гомологи – диантипирилалканы (ДАА), органические кислоты (ОК): бензойную (БК), *o*-бромбензойную, *o*-сульфобензойную, салициловую, ацетилсалициловую, *p*-фенолсульфо кислоту, неорганические кислоты (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), неорганические высаливатели и воду.

Для применения таких систем в целях экстракции ионов металлов и органических веществ необходимо знать ряд определяющих факторов: соотношение и концентрации ОК и ДАА в расслаивающейся системе; границы расслаивания в широком интервале концентраций неорганических кислот, совместную экстракцию органических и неорганических кислот, концентрацию комплексообразующих веществ и активных добавок.

Для ряда четверных систем, например, ДАМ – БК – HCl (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) – вода, гексилДАМ – БК (СК) – HCl – вода, бутилДАМ – БК – HCl – вода и др. построены концентрационные области расслаивания при различных температурах и концентрациях HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Показано, что в определенных условиях гомологи ДАМ – бутилДАМ и гексилДАМ образуют область расслаивания с различными ОК при температуре 353 К. Из всех рассмотренных органических кислот и оснований наиболее эффективными следует считать *o*-бромбензойную и салициловую кислоты, из реагентов – бутилДАМ и гексилДАМ, которые обеспечивают количественное извлечение макро- и микроколичеств ионов металлов (Fe (III), Cu (I), Zn, Cd, Hg (II), Ga, Tl (III), Sc, Sn (II, IV), Au (III), Pt (IV), Pd (II), Re (VII), Mo (VI), Pb (II), Bi (III), Th (IV) и др.). Установлен состав комплексных соединений и механизм экстракции, рассчитаны количественные характеристики. Разработаны методы выделения и концентрирования до 10 и более микропримесей элементов в различных объектах.

**ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ  
АМИДОПИРИН – БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА – ВОДА****Аликина Е.Н., Касимов А.В., Русинова А.Ю.**

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

Амидопирин (АмП) является органическим основанием, которое можно использовать как компонент водных расслаивающихся систем для экстракции ионов металлов. Он является аналогом антипирина, поэтому он должен давать расслаивание с бензойной (БК) или салициловой (СК) кислотами. Кроме того, реагент способен образовывать комплексы с *d*-элементами. В зависимости от кислотности среды последние с амидопирином образуют комплексы двух типов<sup>1</sup>. В нейтральных растворах образуются координационные соединения состава  $[\text{MeAn}_2(\text{АмП})_2]$ ; в кислых растворах ( $\text{pH} \approx 2$ ) – образуются внешнесферные комплексы состава  $(\text{АмП}\cdot\text{H})_2[\text{Me}(\text{An})_4]$ . Таким образом, применение АмП для экстракции ионов металлов может быть не только эффективным, но и селективным вариантом для разделения ионов металлов.

Исследованы концентрационные границы расслаивания системы *АмП – БК – вода*. Обнаружена область расслаивания с подвижными жидкими фазами, которая протягивается длинной и широкой полосой вдоль сечения, выходящего из вершины треугольника, отвечающей воде, на сторону треугольника с соотношением АмП:БК  $\approx 70:30$ . В области расслаивания построены ноды, которые расходятся веером в сторону треугольника АмП – БК, что свидетельствует о взаимодействии между этими компонентами. В результате этого протолитического взаимодействия образуется новое химическое соединение, которое выделяется в новую фазу вследствие ограниченной растворимости в водном растворе.

В расслаивающейся системе *АмП – БК – вода* исследована экстракция ряда ионов металлов. Установлено, что в кислой среде ( $\text{pH} 2 - 3$ ) количественно извлекаются ионы Cu (II), Fe (III), Pb (II), ионы Zn (II) и Cd (II) извлекаются более, чем на 80 %; не экстрагируются ионы ЩМ, ЩЗЭ, Co и Ni. Ионы Al, Ga, In выпадают в осадок в виде гидроксидов. Установлен состав извлекаемых комплексов и предложена схема концентрирования микроколичеств группы ионов металлов для их последующего атомно-эмиссионного определения.

**Литература**

1. Преображенский Н.А., Генкин Э.И. Химия органических лекарственных средств. – М.-Л., Госхимиздат. 1953. – 592с.

## ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ/ ВРЕМЯПРОЛЕТНОЙ МАСС- СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

**Амелин В.Г.,<sup>а,б</sup> Андоралов А.М.,<sup>б,в</sup> Коротков А.И.,<sup>б,в</sup> Большаков Д.С.,<sup>а</sup> Никешина Т.Б.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>ФГБУ «Федеральный центр охраны здоровья животных»,  
600901, Владимир, Институтский Городок, 33, e-mail: amelinvg@mail.ru  
<sup>б</sup>Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых,  
600000, Владимир, Горького, 87

<sup>в</sup>ФГБУ «Брянская межобластная ветеринарная лаборатория»,  
241520, Супонево, Шоссейная, 7

Предложен очень простой способ пробоподготовки, быстрого скрининга и определения пищевых (с индексом «Е»), непищевых (фальсификаторов окраски продукта) красителей и красителей-антибиотиков в пищевых продуктах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии/ квадруполь времяпролетной масс-спектрометрии высокого разрешения. Пробоподготовка включает твердо-жидкостную экстракцию ацетонитрилом, содержащим 0,1 % муравьиной кислоты, разбавление экстракта в 2 раза деионированной водой, фильтрование и хроматографирование. Пределы обнаружения составили от 0,05 до 0,1 мкг/кг. Предложена схема скрининга и определения красителей в пищевых продуктах. Она включает идентификацию красителей по точной массе иона ( $m/z$ ), времени удерживания, совпадению изотопного распределения « $mSigma$ » и, в случае обнаружения красителей, определение их методом стандартных добавок. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 15 %. Продолжительность анализа 1-2 ч.

## **ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ 488 ТОКСИКАНТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ**

**Амелин В.Г.<sup>а,б</sup> Большаков Д.С.<sup>а</sup> Федина Н.М.<sup>а</sup> Андоралов А.М.<sup>б</sup>  
Коротков А.И.<sup>б</sup> Никешина Т.Б.<sup>а</sup>**

*<sup>а</sup>ФГБУ «Федеральный центр охраны здоровья животных»,  
600901, Владимир, Институтский Городок, 33, e-mail: amelinvg@mail.ru  
<sup>б</sup>Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,  
600000, Владимир, Горького, 87*

Предложена методология идентификации и определения из одной пробы 488 ком-таминантов различных классов (пестицидов (171), пищевых и непищевых красителей (40), микотоксинов (24), антибиотиков сульфаниламидного (21), хинолонового (18), пенициллинового (15), тетрациклинового (12), аминогликозидного (10) рядов, макролидов (12), антгельминтиков (30), нестероидных противовоспалительных средств (26), кокцидиостатиков (15)) в пищевых продуктах, продовольственном сырье и кормах методом квадруполь-времяпролетной масс-спектрометрии высокого разрешения в сочетании с высокоэффективной жидкостной хроматографией и простой пробоподготовкой.

Предложены простые варианты пробоподготовки молока, мяса, жира, яиц, печени, почек, кормов и зерна. Пробоподготовка включает экстракцию токсикантов ацетонитрилом и удаление жиров экстракцией гексаном. В условиях электрораспылительной ионизации большинство аналитов образуют протонированные и депротонированные формы, и редко встречаются аддукты с аммонием, натрием и калием. Идентификация аналитов проведена с использованием программы «TargetAnalysis-1.3». Идентификационными параметрами служили время удерживания, точность измеренных масс ионов и соответствие изотопному распределению (mSigma). Показаны низкие пределы обнаружения аналитов (0,0005-50 нг/мл). Установлено, что с учетом столь низких пределов определения возможно разбавление экстракта водой до устранения матричного эффекта. Нижняя граница определяемых содержаний с учетом пробоподготовки и разбавления составила 1(500) мкг/кг. Степень извлечения аналитов из анализируемых проб колеблется от 78 до 110 % в зависимости от матрицы и природы аналита. Предложена схема идентификации и определения токсикантов методом стандартной добавки. Показаны преимущества метода стандартной добавки перед методом градуировочного графика при определении токсикантов в пробах.

## ИНДИКАТОРНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ ЛЕГКОГИДРОЛИЗУЮЩИХСЯ ЭЛЕМЕНТОВ

**Астафурова М.В., Астафуров В.И.**

*Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены  
ФМБА России, 123182, Москва, Щукинская, 40, e-mail: astafurova.maria@mail.ru*

При проведении реакции Гияра в растворе нитрата циркония образующийся Mn(IV) при определенных условиях не выпадает в осадок, удерживаясь в составе жидкой фазы<sup>1</sup>. Седиментационная устойчивость растворов Mn(IV), стабилизированных цирконием, возрастает с увеличением отношения Zr(IV) : Mn(IV) и понижением кислотности.

Обнаруженный эффект положен в основу индикаторного метода исследования полимерной структуры легкогидролизующихся элементов в растворах. Преимущества метода: экспрессность, возможность исследования растворов во всем диапазоне концентраций исследуемого элемента, отсутствие влияния на динамику процессов полимеризации и деполимеризации комплексов элемента и равновесие его форм в растворе. Метод применим для исследования химического состояния Zr(IV), Hf(IV), Th(IV) и других легкогидролизующихся элементов, образующих в растворах трехмерные полимерные структуры.

Разработанный индикаторный метод контроля применен для исследования динамики разрушения полимерной структуры циркония, сформированной в растворе с кислотностью ~0,2 моль/л, при изменении состава раствора. При увеличении кислотности раствора до 2, 4, 6, 8, 10 моль/л образование твердой фазы диоксида марганца наблюдается, соответственно, через ~180; 29; 19; 7,5; ~3,8 мин.

Определены интервалы кислотности, в которых происходит перестройка полимерной структуры циркония в растворе. Показано, что в интервале кислотности 0,01-0,03 моль/л в растворе существует устойчивая трехмерная полимерная структура циркония определенного строения. При увеличении кислотности свыше 0,03 моль/л начинается перестройка этой структуры. Новая полимерная структура сохраняет устойчивость в интервале кислотности 0,08-0,4 моль/л. Полученные данные могут быть использованы при разработке химико-технологических процессов и в аналитической химии.

### ***Литература***

1. Астафуров В.И., Вашман А.А., Коляда Н.С. *Авт. свид. 1117285 СССР*, 1984.
2. Астафуров В.И. *ФЭН-НАУКА*, 2012, № 12, 5.

## ПРИМЕНЕНИЕ ТРИБОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ АНАЛИЗА СМЕСЕЙ ИНЕРТНЫХ И УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Багаутдинова А.Р., Тухбатуллин А.А., Абдрахманов А.М., Шарипов Г.Л.

Институт нефтехимии и катализа РАН,  
450075, Уфа, проспект Октября, 141, e-mail: adis0501@mail.ru

Недавно нами было показано, что во время механического разрушения кристаллов соединений лантанидов в атмосфере инертных газов в спектре триболюминесценции (ТЛ), помимо свечения традиционных для ТЛ линий  $N_2^*$ , регистрируются атомарные линии этих газов<sup>1</sup>, также в атмосфере метана и ацетилена, зарегистрированы<sup>2</sup> линии радикалов  $CH^*$  и  $C_2^*$ , генерируемых в результате механохимического разложения этих газов. В продолжение этих исследований в данной работе проведено изучение ТЛ сульфатов лантанидов в атмосфере смесей одноатомных (He, Ne, Ar) и многоатомных ( $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ) газов с целью установления возможности использования ТЛ для анализа смесей газов. При определении состава и содержания газов в смеси использовали разработанную нами<sup>1,2</sup> лабораторную установку для регистрации ТЛ в атмосфере различных газов. Анализ состава смесей проводили на основании сравнения спектров ТЛ и интенсивностей отдельных линий в них с известными спектрами индивидуальных газов в электрическом разряде. При ТЛ в атмосфере смесей инертных газов качественный состав смеси определяли по наличию соответствующих линий атомов этих газов, для углеводородных газов - по линиям радикалов  $CH^*$  и  $C_2^*$ . Определение количественного содержания проводили путем измерения интенсивностей излучения линий соответствующих газов и сравнения их с интенсивностями этих линий в эталонных калибровочных смесях.

Полученные результаты подтвердили возможность применения триболюминесцентного метода для анализа составов смесей одноатомных (инертных) и многоатомных (углеводородных) газов, с определением пределов регистрации содержания различных газов в этих смесях. Например, из анализа спектров ТЛ смесей ацетилена с аргоном установлено, что предел регистрации ацетилена в аргоне составляет 0,015 объемных %.

### Литература

1. Тухбатуллин А.А., и др. *Опт. и спектр.*, 2014, **116**, 747.
2. Tukhbatullin A.A., Sharipov G.L., Bagautdinova A.R. *J. Lumin.*, 2016, **173**, 127.

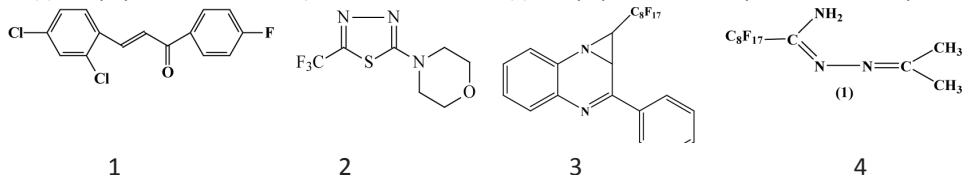
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-02-31019.

## СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА

**Баженова Л.Н., Болтачева Н.С., Первова М.Г., Летова Е.Б., Ячевский Д.С.,  
Сомова Л.М., Щур И.В., Хоменко Э.Н., Ратникова Е.В., Филякова В.И., Чарушин В.Н.**

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 620990,  
Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: lnb@ios.uran.ru*

Соединения **1-4** предложены в качестве материала стандартных образцов (СО) состава органических соединений. Их аттестуемыми характеристиками являются массовая доля (%) основного вещества и массовые доли (%) элементов (С, Н, N, F, Cl, S)<sup>1-3</sup>.



Соединения **2, 4** аттестованы сертификатом<sup>2</sup> и патентом<sup>3</sup>. Показано, что при использовании соединений **1-4** вклад СО в абсолютную погрешность результата элементного анализа составляет не более 0.1 % ( $p = 0.95, n = 2$ ). СО **1-4** рекомендованы для анализа и метрологической аттестации содержания элементов в различных веществах и материалах. Кроме того, СО **1-4** могут быть использованы для градуировки, поверки и контроля метрологических характеристик средств измерений при проведении их испытаний, в том числе с целью утверждения типа. СО **1-4** могут применяться в любых организациях и предприятиях осуществляющих анализ органических соединений.

### Литература

1. Баженова Л.Н., Кириченко В.Е., Летова Е.В. и др. XIII конференция «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение», 2007, Н.-Новгород, 128.
2. Сертификат № 3459 об утверждении типа МСО 1368-2007. Межгосударственный реестр стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов государств участников «Соглашения о согласованной политике в области стандартизации, метрологии и сертификации». Минск, 2007.
3. Баженова Л.Н., Филякова В.И., Болтачева Н.С., Первова М.Г., Хоменко Э.Н., Ратникова Е.В., Ячевский Д.С., Чарушин В.Н. Патент 2560180 РФ, 2015.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума УрО РАН, проект 13-3-033, и программы 211 Правительства Российской Федерации, Соглашение 02.А03.21.0006.

## ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ПРИРОДНЫХ ВОД ГОРНЫХ ОЗЕР

**Баторова Г.Н., Батуева И.С.**

*Бурятский государственный университет,  
670000, Улан-Удэ, Смолина 24а, e-mail: batorova@inbox.ru*

Водные системы, являющиеся коллекторами многих видов загрязнения, отражают изменения геохимических циклов элементов, происходящие на водосборе и самом водоеме под влиянием человеческой деятельности. Кислотные осадки изменяют геохимические циклы элементов, как на водосборе, так и в водоеме. Многочисленные исследования доказывают, что в закисляемых водоемах увеличивается содержание металлов в воде.<sup>1</sup>

В данной работе проведен анализ химического состава горных озер Восточной Сибири. Было определено содержание более пятидесяти химических элементов содержащихся в пробах исследуемых природных вод, с помощью высокочувствительного метода – масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой — это высокочувствительный метод, позволяющий определять ряд металлов и некоторых неметаллов при содержании их в исследуемом образце до 10<sup>-10</sup>%. В качестве источника ионов используют индуктивно-связанную плазму, а для их разделения и детектирования – масс-спектрометр.

Выявлены нехарактерные значения содержания нитратов и сульфатов в водах горных озер ледникового происхождения, что позволяет предположить трансграничный перенос кислотообразующих веществ из соседних регионов, которые с атмосферными осадками могут попадать в почву и воду.<sup>2</sup>

Результаты, проведенного исследования позволяют рассматривать горные озера Республики Бурятия в качестве индикаторов загрязнения атмосферного воздуха.

### ***Литература***

1. Формирование химического состава вод озер в условиях изменения окружающей среды / Т.И. Моисеенко, Н.А. Гашкина; Ин-т водных проблем РАН. – М: Наука, 2010. – 268 с.
2. Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Каган Л.Я. Горные озера как индикаторы загрязнения воздуха // Водные ресурсы, 1997, том 23, № 5, с.669 — 682.



## **ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОТИВОТУБЕРКУЛЁЗНЫХ ПРЕПАРАТОВ В ПЛАЗМЕ КРОВИ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ТЕРАПИИ ТУБЕРКУЛЁЗА**

**Бессонова Е.А., Карцова Л.А., Соловьева С.А.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, 198504,  
Санкт-Петербург, Университетская наб., 7-9, e-mail: [bessonova.elena.a@gmail.com](mailto:bessonova.elena.a@gmail.com)*

В настоящее время наблюдается вспышка туберкулеза с лекарственной устойчивостью, которая с трудом поддается лечению. Всемирной организацией здравоохранения рекомендуются стандартизированные схемы лечения туберкулеза. Они включают прием фиксированных доз одновременно нескольких противотуберкулезных препаратов (ПТП). В комплексной терапии туберкулеза используют этамбутол, изониазид, пиразинамид и рифампицин, обладающие хорошей эффективностью, но при этом оказывающие заметное токсическое воздействие на организм. Для оптимизации лечения туберкулеза необходимо контролировать концентрацию в крови как основных ПТП, так и возможных метаболитов. Это позволит достигнуть максимальной терапевтической эффективности и минимизировать побочные эффекты.

Нами предлагается селективная и высокочувствительная методика одновременного определения ПТП (*пиразинамид, изониазид, этамбутол и рифампицин*) в плазме крови человека методом обращенно-фазовой ВЭЖХ с tandemным масс-спектрометрическим детектированием с электроспрей ионизацией. Детектирование осуществляли в режиме положительной ионизации путём мониторинга множественных реакций (MRM). Оптимизированы условия фрагментации для каждого лекарственного вещества. Подобран регламент пробоподготовки плазмы крови к ВЭЖХ анализу – осаждение белков плазмы крови ацетонитрилом. Проведена оценка матричного эффекта с использованием метода пост-экстракционной добавки. Показано, что разбавление образца плазмы крови в 10 раз достаточно для удаления влияния матрицы пробы. Изучена стабильность ПТП при различных условиях хранения. Показано, что добавление в состав пробы 1 мг/мл консерванта (аскорбиновой кислоты) значительно увеличивает стабильность рифампицина. Разработанный метод был успешно применен для фармакокинетических исследований для оптимизации лечения туберкулеза методом комплексной лекарственной терапией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-00735-а и 16-03-00791-а. Выражаем благодарность Ресурсному центру МАСВ Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.

## СОРБЦИОННЫЕ ПАТРОНЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ ПРИРОДНЫХ ВОД

**Бондарева Л.П.,<sup>а</sup> Найдыш А.Ю.,<sup>а</sup> Гапеев А.А.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>*Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
394036, Воронеж, проспект Революции, 19, e-mail: larbon@mail.ru*

<sup>б</sup>*Воронежский институт Государственной противопожарной службы МЧС России,  
394052, Воронеж, Краснознаменная, 231*

Определение микроэлементов в природных водах затруднено не только их малым содержанием, но и в первую очередь различием их ионных форм. Кроме того, большинство катионов тяжелых металлов, мигрируя в воду, находятся в ней в коллоидном, а не в растворенном состоянии. Концентрация катионов металлов может определяться концентрацией органических лигандов, с которыми ионы-комплексобразователи образуют устойчивые соединения.

В работе проведено разделение и концентрирование катионов переходных металлов с применением комплексобразующего ионообменника, а также хлорид-, нитрат- и сульфат-ионов с применением анионообменной смолы. Выбранные сорбенты обладают высокими значениями полной обменной емкости и хорошими гидродинамическими характеристиками.

Сорбцию катионов проводили на сорбционном патроне, заполненном макропористой смолой на основе полистирола сшитого дивинилбензолом с иминодиацетатными функциональными группами Purolite S930 в натриевой форме. Скорость пропускания воды через слой ионообменника составляла 2 см<sup>3</sup>/мин, десорбцию проводили раствором соляной кислоты с концентрацией 0,5 моль/дм<sup>3</sup>. Контроль концентрации катионов в элюате осуществляли на вольтамперометрическом анализаторе и кондуктометрически. В процессе десорбции в выходящем растворе первыми появляются катионы железа (III), через определенное время катионы меди (II), затем совместно ионы меди (II) и никеля (II), а затем только ионы никеля (II). Корреляционная зависимость электрической проводимости элюата от концентрации содержащихся в нем катионов при различном времени удерживания позволила контролировать минеральный состав воды «в полевых условиях».

Аналогичный подход реализован при концентрировании и разделении анионов природных вод. Сорбцию анионов проводили на сорбционном патроне, заполненном высокоосновным гелевым анионообменником Purolite A430 в OH-форме. Концентрацию хлорид-, нитрат- и сульфат-ионов в фильтрате и элюате определяли методом капиллярного электрофореза и потенциометрическим методом с помощью ион-селективных электродов. В процессе десорбции в выходящем растворе первыми появляются сульфат-ионы, через определенное время нитрат-ионы, затем хлорид-ионы.

По выходным кривым сорбции рассчитаны динамические обменные емкости (ДОЕ) ионообменных смол по изученным ионам. Установлено, что ДОЕ Purolite S930 по катионам меди (II) и никеля (II) сравнимы и составляют 2,3 ммоль/г, и несколько ниже по ионам железа (III), ДОЕ Purolite A430 по хлорид-, нитрат- и сульфат-ионов также имеют близкие значения 1,5 ммоль/г. Близость величин сорбционных емкостей указывает, что при концентрировании неорганических компонентов на обеих смолах не будет происходить заполнение ионообменников преимущественно одним видом ионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания, 4.2186.2014/К.

## ПОВЕРХНОСТНЫЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ИМПРИНТИНГ ОРГАНИЧЕСКИХ ТЕМПЛАТОВ В БИОПОЛИМЕР, ИММОБИЛИЗОВАННЫЙ НА КРЕМНЕЗЕМАХ

**Булатова Е.В., Таныкова Н.Г., Петрова Ю.Ю.**

*Сургутский государственный университет,  
628400, Сургут, Ленина, 1, e-mail: bulatova\_e\_v@mail.ru*

Методы получения органических полимеров для молекулярного распознавания разработаны достаточно хорошо. Однако набухаемость, лабильность и недостаточная проницаемость таких полимеров ограничивают их применение. Эти ограничения могут быть в значительной мере преодолены, если закрепить тонкий слой полимера, в том числе биополимера, на поверхности частиц неорганического носителя. Следует отметить, что химическое модифицирование (ковалентная иммобилизация и сшивки) способствует также и значительному улучшению свойств биополимеров: снижает склонность к набуханию белков, повышает их термостабильность и устойчивость к действию растворителей.

В рамках данной работы был осуществлен молекулярный импринтинг в биополимер, ковалентно привитый к поверхности мезопористого кремнезема, с целью получения высокоселективного сорбента для извлечения и концентрирования органических темплатов из водных сред. Новизна работы заключается в методе молекулярного импринтинга, который не предполагает принцип предорганизации: вместо получения комплексов мономер-темплат с последующей полимеризацией используется внедрение молекул темплата в иммобилизованный путем карбодиимидной сшивки бычий сывороточный альбумин на поверхности химически модифицированного кремнезема ( $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ ) с последующей сшивкой белка глутаровым альдегидом для получения «молекулярных отпечатков» темплата. Для реализации предложенного принципа в качестве темплатов использовали метиленовый синий (МС) и гидрохинон (ГХ).

Максимальный импринтинг фактор составил 1.5 для МС и 1.8 для ГХ, а максимальная сорбционная емкость в молекулярно-импринтированные биополимеры 600.5 и 24.4 мкг/г, соответственно. Кинетика сорбционных процессов подчиняется моделям псевдо-второго или смешанного (псевдо-второго и псевдо-первого) порядков и определяется во многом природой темплата. Для биополимера с «отпечатками» ГХ было характерно большее сродство к хлорзамещенным фенолам (импринтинг фактор для 2,4,5-трихлорфенола составил 3.2). Было сделано предположение, что в данном случае ГХ играет роль матричной молекулы.

## **ПОВЕРХНОСТНЫЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ИМПРИНТИНГ СИМАЗИНА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

**Бырина Е.Ю., Попков А.С., Остроушко Ю.В., Петрова Ю.Ю.**

*Сургутский государственный университет,  
628412, Сургут, проспект Ленина, 1, email: famfour@mail.ru, yur.71@mail.ru*

Молекулярный импринтинг – это процесс создания специальных материалов проявляющих способность к высокоселективному связыванию компонентов за счет модификации их структуры полостями, соответствующими молекулам анализа. Свойства молекулярного распознавания синтетически полученных сайтов связывания применяются для разработки неподвижных фаз в хроматографии, для разделения сложных органических соединений и биологически активных веществ.

В данной работе нами была реализована методика поверхностного молекулярного импринтинга симазина, пестицида триазинового ряда, с помощью золь-гель синтеза путем медленного гидролиза тетрабутоксид титана в золе наночастиц диоксида титана в присутствии полиакриловой кислоты (ПАК) в качестве второго полимера. Погружным способом были получены пленки молекулярно-импринтированного полимера (МИП) на стекле.

В качестве оптимального промывного раствора для вымывания молекул темплата был выбран 1% HCl в этаноле (для МИП в отсутствие ПАК) и хлороформ (для МИП в присутствии ПАК).

Была изучена сорбция симазина МИП в виде порошков и пленок. Показано, что с увеличением толщины пленок увеличивается число молекулярных отпечатков. Было показано, что в неимпринтированных пленках кинетика сорбции подчиняется модели псевдо-первого порядка, а в молекулярно-импринтированных пленках – смешанному порядку.

В молекулярно-импринтированных порошках с ПАК селективность отпечатков симазина значительно ухудшается, т.е. полученные отпечатки практически неселективно извлекают все три представителя триазиновых пестицидов: симазин, атразин и цианазин. Возможно, это связано с небольшой деформацией отпечатков при высушивании порошков после отмывок при 50-60 °С. В молекулярно-импринтированных пленках в присутствии ПАК селективность отпечатков по отношению к атразину улучшается, при этом отпечаток остается селективен и по отношению к цианазину.

Показана возможность получения таблеток на основе МИП TiO<sub>2</sub> и использования их для извлечения молекул симазина.

## АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ ТИРОЗИНАЗНЫЕ БИОСЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАТУЛИНА

**Варламова Р.М., Медянцева Э.П., Хамидуллина Р.Р.**

*Казанский федеральный университет,  
420008, Казань, Кремлевская, 18, e-mail: rvarlamo@mail.ru*

Разработаны новые амперометрические биосенсоры на основе иммобилизованного фермента – тирозиназы. Установлено, что микотоксин патулин проявляет свойства обратимого ингибитора тирозиназы, что позволяет проводить его определение с помощью разработанных биосенсоров.

Микотоксин патулин продуцируется грибами рода *Penicillium expansu* и *Penicillium patulum*, обладает мутагенными и канцерогенными свойствами. Патулин поражает, в основном, овощи и фрукты.

В присутствии тирозиназы фенол (субстрат тирозиназы) подвергается биокаталитическому гидролизу с образованием хинона и пероксида водорода. На тирозиназном биосенсоре в области потенциалов 0.65-0.70 В наблюдается пик, который можно отнести к окислению пероксида водорода, который и был выбран в качестве аналитического сигнала.

Современный подход к совершенствованию и разработке новых амперометрических биосенсоров связан с различными способами модификации поверхности первичных преобразователей, в частности углеродными нанотрубками (УНТ) и наночастицами золота (НЧ Au), с целью придания им заданных свойств.

Подобраны наилучшие условия получения НЧ Au восстановлением золотохлоридоводородной кислоты хлоридом олова (II). Наличие НЧ Au подтверждено методами атомно - силовой микроскопии и спектрами оптического поглощения.

Амперометрические биосенсоры на основе модифицированных УНТ и НЧ Au в хитозане планарных платиновых электродов и иммобилизованной тирозиназы, позволили определять патулин в более широком диапазоне концентраций, снизить  $s_n$ , улучшить коэффициент корреляции, получить более воспроизводимые результаты.

Оценены кинетические параметры реакции ферментативного превращения фенола в присутствии тирозиназных биосенсоров и патулина.

Разработаны методики определения патулина предлагаемыми биосенсорами в пищевых продуктах (виноград, томат, виноградный и томатный соки, томатная паста) разных стран, позволяющие определять микотоксин на уровне и ниже ПДК с Sr не более 0.072.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИБРОМДИФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

**Вашкова О.Н., Ковшова Т.В., Ивашкевич Л.С., Сычик С.И.**

*Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены»,  
220012, Беларусь, Минск, Академическая, 8, e-mail: chromatographic@rspch.by*

Одной из общих мировых экологических проблем современности является предотвращение загрязнения окружающей среды стойкими органическими загрязнителями, особое место среди которых занимают полибромированные антипирены (ПБДЭ), применяемые при производстве различных пластмасс, мягкой мебели, в электрическом и электронном оборудовании. К ПБДЭ относится целый класс веществ с общей структурой, представляющей собой молекулу дифенилового эфира, к которой присоединено от 1 до 10 атомов брома. Основой профилактики воздействия на здоровье человека данных загрязнителей атмосферного воздуха является разработка метрологически аттестованных методик их определения.

Целью исследований являлась разработка методик определения в атмосферном воздухе наиболее часто встречающихся в окружающей среде ПБДЭ: 2,2', 4,4' тетрабромдифенилового эфира (БДЭ-47), 2,2,4,4,5-пентабромдифенилового эфира (БДЭ-99) и 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-декабромдифенилового эфира (БДЭ-209).

При отборе проб воздуха использовался активный метод отбора. Разработанные методики основаны на концентрировании ПБДЭ из воздуха на фильтры, десорбции их с фильтров органическим растворителем, концентрировании в изооктане и количественном определении методом газовой хроматографии с использованием масс-спектрометрического детектора. Установлено, что максимальной удерживающей способностью по отношению в ПБДЭ являются фильтры АФА-ХА-20. Определено, что оптимальным экстрагентом является гексан, время экстракции для наиболее полного извлечения конгенов с фильтра составляет 30 минут. Разработаны параметры хроматографического определения ПБДЭ.

Разработанные методики выполнения измерений имеют чувствительность на уровне 0,5 ОБУВ для ПБДЭ в воздухе атмосферы. Максимальная расширенная неопределенность в диапазоне концентраций от 0,05 до 0,4 мкг/м<sup>3</sup> для БДЭ-99 составляет 20,48 %, для БДЭ-47 – 19,10%. Максимальная расширенная неопределенность для БДЭ-209 в диапазоне концентраций от 0,75 до 3,25 мкг/м<sup>3</sup> – 23,24 %.

Работа выполнена в рамках ОНТП «Здоровьесбережение», Задание 06.02», № гос.регистрации 20130924.

## ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ СЕЛЕНА В АТОМНО-ЭМИССИОННОМ АНАЛИЗЕ С ИНДУКТИВНО – СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Верхорунова А.В., Власов И.А.

ОАО «Уралмеханобр», 620014, Екатеринбург, Хохрякова, 87, e-mail: vav.m@mail.ru

Прецизионное определение количественного содержания селена в различных рудах и минералах является серьёзной проблемой аналитической химии. В действующих ГОСТах по определению элементов в медьсодержащих и полиметаллических рудах, практически отсутствует информация по проведению измерений селена.

В качестве перспективного и интенсивно развивающегося метода в определении селена может рассматриваться атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Несмотря на успехи в количественном анализе большинства элементов, измерение селена этим методом остается актуальным. Одна из основных причин получения корректных результатов, заключается в недостаточной эффективности химической пробоподготовки образцов<sup>1,2</sup>.

Используя в качестве основы несколько стандартных способов разложения руд: растворение минеральными кислотами и их смесями, спекание со щелочно-карбонатными смесями, сжигание в токе кислорода<sup>2</sup>, нами был разработан модифицированный метод разложения образцов руд, в котором используется изменённый состав смеси минеральных кислот, а также применяется система разложения «Hotblock» и современный аналитический автоклав с микроволновым нагревом. Полнота вскрытия минералов проверялась по соотношению сера - селен.

Для тестирования модифицированного метода пробоподготовки полученные растворы измеряли на атомно-эмиссионных спектрометрах с индуктивно-связанной плазмой: SPECTRO ARCOS с радиальным обзором и Thermo Scientific iCAP 6500 Duo с радиальным и аксиальным обзорами.

Предложенные в работе способы химической подготовки обеспечивают существенное улучшение результатов количественного анализа методом ИСП-АЭС.

### **Литература**

1. Frankenberger W.T., Engberg R.A. (eds.) Environmental Chemistry of Selenium. NY.: MARCEL DEKKER, Inc., 1998, 783.
2. Карпов Ю.А. Методы пробоотбора и пробоподготовки. – М.: БИНОМ. , 2003, - 243.

## КАПИЛЛЯРНЫЕ МОНОЛИТНЫЕ КОЛОНКИ ДЛЯ АНАЛИЗА ПОЛИСТИРОЛОВ

**Викторова Е.Н., Курганов А.А., Королев А.А.**

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

Монолитные капиллярные колонки на основе дивинилбензола (ДВБ), диметил-акрилатэтиленгликоля (ДМЭГ), три- и тетра-акрилатов пентаэритрита (ПЭЗА и ПЭЗА) были синтезированы из смеси мономера с различными порогенами. Механизм разделения полимеров стирола на монолитных колонках является комбинацией ситовой и гидродинамической хроматографии. Анализ представленных ранее калибровочных кривых<sup>1</sup> монолитных колонок показал, что в обычной монолитной колонке в разделении полимеров участвует лишь малая часть свободного объема колонки. Полученные нами монолиты оптимизированной структуры позволяют использовать до 60% свободного объема, и таким образом расширить возможности разделения полистиролов различного молекулярного веса. Приведено сравнение хроматографических свойства органических полимерных колонок с коммерческими силикагелевыми монолитными колонками<sup>2</sup>. Достигнутая эффективность разделения полистирольных стандартов существенно превосходит разделение на колонках, полученных ранее (по литературным данным)<sup>3</sup>. Продемонстрированы широкие возможности использования таких колонок для анализа высокомолекулярных полимеров.

### ***Литература***

1. Radicevic R., Kisin S., Krakovsky I. *Chromatographia*, 2004, 59, 621-624
2. Planeta J. *et al.* *J. Chromatogr. A* 1217 (2010) 5737
3. Viktorova E.N., Korolev A.A., Ibragimov T.R., Kurganov A.A. *Polymer Science, Ser. A*



## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ И ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ

**Внукова Н.Г.,<sup>а,б</sup> Гуляева У.Е.,<sup>б</sup> Дубинина И.А.<sup>б</sup> Лопатин В.А.,<sup>а</sup>  
Николаев Н.С.,<sup>б</sup> Чурилов Г.Н.<sup>а,б</sup>**

*<sup>а</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
660036, Красноярск, Академгородок, 50, e-mail: churilov@iph.krasn.ru*

*<sup>б</sup>Сибирский федеральный университет,  
660041, Красноярск, проспект Свободный, 79*

Эндоэдральные металлофуллерены (ЭМФ) обладают уникальными свойствами, и их применение может позволить решить задачи электроники, медицины, машиностроения и т.д. В настоящее время ведется поиск эффективных методов их получения. Обычно содержание ЭМФ контролируется методом масс-спектрометрии, а количественный результат получают весовым методом, взвешивая фракции выделенные методом ВЭЖХ, что требует огромного количества времени. Методику быстрого обнаружения ЭМФ в фуллереновых экстрактах (ФЭ) мы и представляем в данной работе.

В случае, если в масс-спектре выделенного ФЭ наблюдаются ЭМФ только одного вида, то определив весовое содержание находящихся внутри молекул фуллеренов атомов - гостей мы легко рассчитаем относительное содержание ЭМФ в экстракте. В случае, если в масс-спектре наблюдается более чем один вид ЭМФ, то мы получим лишь среднюю оценку количества образующихся ЭМФ. Для этого случая необходимо провести фракционирование методом ВЭЖХ и определить содержание каждой фракции ЭМФ. Методика требует точного определения малого содержания металла в растворе при малом количестве этого раствора.

В этой работе мы приводим результаты исследования содержания ЭМФ в ФЭ, в процессе синтеза, которых вводились Y и Gd. Масс-спектральные исследования были выполнены на установке Bruker BIFLEX TM III (Институт твердого тела и материаловедения им. Лейбница (Дрезден, Германия)), а элементный анализ на разработанном и изготовленном нами лабораторном варианте установки ИССП-2. Установка позволила нам определить Y и Gd с точность не ниже 15% с весовым содержанием 1,5 и 2,1 wt%, соответственно, при исследовании 1 ml раствора.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки РФ (русско-японский совместный проект, Соглашение 14.613.21.0010, ID RFMEFI61314X0010).

## **ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАДИКАЛЬНЫХ ИНИЦИАТОРОВ**

**Газизуллина Е.Р., Давлетчурина А.Г., Герасимова Е.Л., Матерн А.И., Иванова А.В.**

*Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: a.v.ivanova@urfu.ru*

В настоящее время широкое распространение получило использование препаратов - антиоксидантов, которые предотвращают образование или блокируют негативное воздействие на организм активных кислородных метаболитов. Поэтому исследование веществ с антирадикальными свойствами является достаточно актуальной задачей.

Разработан потенциометрический метод определения антирадикальной активности веществ, основанный на взаимодействии исследуемого объекта с генерируемыми пероксильными радикалами<sup>1</sup>. Источником радикалов служит реакция термического распада азоинициатора 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорида (AAPH). Реакция термического распада AAPH изучена потенциометрическим методом с использованием комплексов металла, определены скорость генерирования и константа скорости генерирования<sup>2</sup>. Характеристикой содержания антиоксидантов в анализируемом образце является период индукции, т.е. период времени полного расходования антиоксиданта в реакционной смеси. Содержание антиоксидантов определялось как произведение скорости генерирования на период индукции.

Правильность получаемых результатов подтверждена методом «введено-найде-но» на модельных растворах антиоксидантов и высокой степенью корреляции результатов, полученных потенциометрическим методом и спектрофотометрическим методом на модели стабильного радикала 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила.

Разработанным методом исследованы объекты фармации: травяные сборы, витаминные и витаминоподобные препараты. Таким образом, метод является простым, доступным, экспрессным и позволяет проводить анализ широкого круга объектов с различным составом и матрицей.

### ***Литература***

1. Иванова А.В., Герасимова Е.Л., Газизуллина Е.Р., Матерн А.И. *Заявка на изобретение № 2015157500*, 2015.
2. Иванова А.В., Герасимова Е.Л., Газизуллина Е.Р., Козицина А.Н., Матерн А.И. *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2016, **2**, 419.

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПИЩЕВЫХ ОБЪЕКТОВ И ОБЪЕКТОВ ФАРМАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

Газизуллина Е.Р., Окулова Я.А., Попова К.Г., Герасимова Е.Л.,  
Матерн А.И., Иванова А.В.

*Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: a.v.ivanova@urfu.ru*

Разработка доступных и экспрессных методов определения антиоксидантной активности в настоящее время является одной из актуальных задач современной медицины, фармации и пищевой промышленности.

Предложен потенциометрический метод исследования антиоксидантов, основанный на использовании окисленной формы металла в составе комплексного соединения в качестве модели окислителя. Измерение потенциала проводится после прохождения химической реакции между антиоксидантами исследуемого образца и окислителем, и последующей добавки окислителя. В качестве окислителей были использованы комплексы железа (III):  $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Fe}(\text{III})\text{-EDTA}$ . Изучены электрохимические свойства данных комплексов методом циклической вольтамперометрии. Определены критерии выбора оптимальной модели окислителя, а также рабочих условий для анализа в различных концентрационных интервалах.

Правильность получаемых результатов подтверждена методом «введено-найде-но» на модельных растворах антиоксидантов фенольной природы (кверцетин, пирокатехин, пирогаллол, флороглюцин); тиольных соединений (цистеин, глутатион); соединений, содержащих гидроксильные группы в фурановом гетероцикле (аскорбиновая кислота); производные пурина (мочевая кислота).

Разработанным методом исследованы офтальмологические растворы с заявленными антиоксидантными свойствами. Определены отношения антиоксидантной активности к содержанию основного действующего вещества. Кроме того, исследованы лекарственные травяные сборы, а также пищевые объекты, богатые полифенолами на примере различных сортов чая: черный, зеленый, травяной.

### **Литература**

1. Ivanova A.V., Gerasimova E.L., Kravets I.A., Matern A.I. *Journal of Analytical Chemistry*, 2015, **70**, 173.
2. Иванова А.В., Герасимова Е.Л., Кравец И.А., Матерн А.И. *Патент № 2532406 РФ*, 2014.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ СЛОЖНООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Глазырина Ю.А.<sup>а</sup>, Мирошникова Е.Г.,<sup>б</sup> Свалова Т.С.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, Мира 19, e-mail: j.a.glazyrina@urfu.ru

<sup>б</sup>Уральский государственный экономический университет,  
620144, Екатеринбург, 8-е Марта, 62

Химические и биологические сенсоры играют важную роль в вопросах, связанных с охраной здоровья населения и ранней диагностикой заболеваний, а также в других областях человеческой деятельности. Новейшие достижения здесь связаны с разработкой и получением новых функциональных материалов для разнообразных детекторов.

В рамках настоящей работы исследована возможность использования сложных оксидов со слоистой перовскитоподобной структурой в качестве каталитических систем в электрохимическом окислении. Показана принципиальная возможность создания электрохимических сенсоров для (а) определения пероксида водорода для мониторинга окислительного стресса, оценки тяжести воспалительных процессов, персонализации интенсивной терапии, исследования влияния лекарственных препаратов, а также (б) создание биосенсоров на ключевые метаболиты: глюкозу, лактат, глутамат, холестерин.

Сложные нестехиометрические оксиды на основе кобальтитов редкоземельных металлов с частичным замещением кобальта на железо и никель были получены глицерин-нитратным методом и, после аттестации фазового и гранулометрического состава, использованы для приготовления модифицирующей суспензии. Водную суспензию наносили на рабочую зону толстопленочных углеродсодержащих электродов. Были выбраны условия хроноамперометрического определения пероксида водорода и глюкозы. Калибровочные графики имеют линейный характер, коэффициент корреляции равен 0,9965 для глюкозы и 0,9986 для пероксида водорода. Установлена зависимость природы и концентрации допантов на аналитические характеристики сенсоров, а также их зависимость от гранулометрического состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-00451.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ И КООРДИНАЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСОНОВ, АМИНОКИСЛОТ И ДИПЕПТИДОВ

Гридчин С.Н.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000,  
Иваново, Шереметевский проспект, 7, e-mail: sergei\_gridchin@mail.ru*

В настоящей работе представлены результаты потенциометрических, спектрофотометрических и калориметрических исследований процессов кислотно-основного взаимодействия и образования комплексов магния, кальция, цинка, кадмия, никеля(II), кобальта(II) и марганца(II) в водных растворах некоторых перспективных комплексонов – производных этилендиаминтетрауксусной кислоты, а также ряда модельных соединений – аминокислот и дипептидов.

В качестве объектов исследования использованы триметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная, тетраметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная, гексаметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная, 2-гидроксипропилен-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетрауксусная, этилендиамин-N,N'-диуксусная-N,N'-дипропионовая, N-( $\beta$  гидроксипропил)имино-N,N'-диуксусная кислоты, валин, аланин, глицин, таурин, серин, гомосерин, аланил-серин, аланил-глицин, аланил-валин, глицил-валин, глицил-серин, глицил-треонин.

При 298.15 К в интервале значений ионной силы от 0.1 до 1.5 М определены термодинамические характеристики ( $\lg K$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) исследованных равновесий. Проанализировано влияние природы и концентрации “фонового” электролита на протолитические и координационные равновесия. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики ( $\lg K^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) соответствующих реакций. Рассмотрены закономерности изменения указанных параметров в зависимости от строения центрального иона и структуры лиганда (дентатность и способ координации лиганда, наличие гидрофобных и гидрофильных заместителей, особенности сольватации цвиттер-ионов).

Изучение термодинамических свойств диаминных комплексонов проводилось в соответствии с государственным заданием Министерства образования и науки РФ. Исследование процессов комплексообразования в растворах аминокислот и дипептидов выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-00360-а.

**СМЕШАННОЛИГАНДНОЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ  
КОМПЛЕКСОНАТОВ МЕТАЛЛОВ С ТРИГЛИЦИНОМ****Гриджин С.Н.,<sup>а</sup> Пырзу Д.Ф.,<sup>б</sup> Соболева И.А.<sup>б</sup>**<sup>а</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
153000, Иваново, пр. Шереметевский, 7, e-mail: sergei\_gridchin@mail.ru<sup>б</sup>Ивановский государственный университет, 153025, Иваново, Ермака, 39

Иммобилизация комплексонов (Ida, Nta) металлов используется при разделении белковых молекул в процессе аффинной хроматографии. При этом образуются достаточно устойчивые смешанные комплексы комплексонов металлов с биомолекулами. Выявление способов координации лигандов в составе образующихся смешанных комплексов является актуальной задачей. Поскольку моноаминные комплексоны Cu(II) и Ni чаще всего используются при закреплении на полимерной матрице, то изучение тройных систем M(II) - Nta, Ida - олигопептид в водном растворе представляет значительный интерес.

В ходе работы была проведена серия pH-метрических титрований растворов (MY + HGGG) (M = Cu, Ni; Y = Nta, Ida) раствором NaOH при 25°C и ионной силе 0,5 (KNO<sub>3</sub>) при соотношении MY : GGG = 1:1. Обработку экспериментальных данных pH-метрических измерений проводили по программе PHMETR [1]. Согласие между рассчитанной кривой и экспериментом достигалось только при учете образования наряду с MYGGG (заряды опущены) смешанных комплексов состава MYGGGH<sub>-1</sub> (M = Cu) и CuYGGGH<sub>-2</sub> (M = Cu, Ni), где, по всей видимости, наряду с аминогруппой в координации участвуют диссоциированные пептидные группы триглицина. Для указанных комплексов были рассчитаны полные термодинамические характеристики реакций их образования, полученные с привлечением прямых калориметрических измерений. Обработку калориметрических данных проводили по программе HEAT<sup>1</sup>.

Сопоставление спектральных данных и данных термодинамики позволило выявить наиболее вероятный тип координации комплексона и олигопептида в смешанных комплексах.

**Литература**

1. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

**КОВАЛЕНТНАЯ И ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ  
СТЕНОК КВАРЦЕВОГО КАПИЛЛЯРА  
ВЫСОКОФТОРИРОВАННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ  
ПРИ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ КАТЕХОЛАМИНОВ**

**Дзема Д.В., Карцова Л.А., Гостева Н.А.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, 198504,  
Санкт-Петербург, Университетский проспект, 26, e-mail: dasha.dzema@gmail.com*

Создание динамических и ковалентных покрытий стенок кварцевого капилляра, блокирующих отрицательно заряженные поверхностные силанольные группы ОН — одно из основных решений предотвращения сорбции основных аналитов при их электрофоретическом определении. Перспективными в этом направлении являются высокофторированные соединения.

В работе рассмотрено применение дихлорсиланов, содержащих перфторированные радикалы различной структуры и длины, как ковалентных модификаторов поверхности капилляра. Роль динамических модификаторов введенных в фоновый электролит, при электрофоретическом определении катехоламинов и белков методом КЗЭ изучена на примере синтезированных высокофторированных полимеров с различными ионными и ионогенными терминальными группами ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{SO}_3^- \text{NEt}_4^+$ ). Выявлено влияние структуры и длины перфторированных радикалов в составе модифицирующих агентов на эффективность и селективность разделения катехоламинов. Установлено, что фторполимеры с терминальными анионными и нейтральными группами ( $-\text{SO}_3^- \text{N}(\text{Et})_4^+$ ,  $-\text{COO}^- \text{K}^+$ ,  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ ), введенные в состав фонового электролита, модифицируют стенки кварцевого капилляра, позволяя достигнуть эффективности при определении белков до  $90 \div 250$  тыс. т.т., что значительно выше по сравнению с соответствующими результатами на PLOT- и монолитных колонках с нефторированными полимерами.

Показано, что ковалентное модифицирование капилляра фторированными хлорсиланами приводит к увеличению селективности разделения катехоламинов. Максимальных значений эффективности и селективности разделения катехоламинов удалось достичь при проведении анализов на предварительно модифицированных капиллярах с дополнительным введением в фоновый электролит высокофторированных полимеров с  $-\text{NH}_2$  группами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-00735-а и 16-03-00791-а.

## РАЗРАБОТКА НЕИНВАЗИВНОЙ ТЕСТ-СИСТЕМЫ ДЛЯ ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРОВ АЦЕТОНА

Дмитриенко М.А., Иванова А.М.

ООО «Ассоциация Медицины и Аналитики», 199034, Санкт-Петербург, 18-я линия  
В. О., 3, а/я №96, e-mail: ivanovanastia91@mail.ru

Введение: Быстрая и точная диагностика заболеваний является актуальной темой в современной медицинской практике. Неинвазивная дыхательная тест-система, позволяющая улавливать малые концентрации паров ацетона в выдыхаемом воздухе, способна упростить диагностику заболеваний, сопровождаемых повышением уровня кетоновых тел в крови, на ранних стадиях развития патологических состояний.

Цель работы: Разработка устройства определения паров ацетона в выдыхаемом воздухе с концентрацией от 2 ppm и выше, влажности 85-98%, температуры 33,0-37,0 °С.

Материалы и методы: В основе лежит экспрессный метод - адсорбция молекул ацетона из газовой фазы на поверхности твердого сорбента. Цветовой переход индикаторного слоя свидетельствует о протекании качественной реакции.

Результаты и обсуждения: Подобрана качественная реакция для определяемого молекулярного вещества, удовлетворяющая динамическим условиям протекания реакции. Выбор концентрационной чувствительности тест-системы обусловлен содержанием паров ацетона в выдыхаемом воздухе здорового человека  $\approx 0,6$  ppm и при патологии – 2-15 ppm. Изменение аналитической чувствительности в пределах 20-60% и специфичности в пределах 10-20% достигалось за счет характеристик матрицы тест-системы, исключая преобразование преаналитических, аналитических и постаналитических процедур. При пропускании паров ацетона концентрацией 2 ppm, объемом 30 мл, длина окрашенного индикаторного слоя тест-системы составляет 2,5 мм. При пропускании паров ацетона концентрацией 10 ppm, объемом 30 мл, длина окрашенного индикаторного слоя тест-системы составляет 6 мм. При пропускании паров ацетона концентрацией 15 ppm, объемом 30 мл, длина окрашенного индикаторного слоя тест-системы составляет 10 мм.

Вывод: Разработанная тест-система позволяет улавливать пары ацетона концентрацией более 2 ppm, характерной для выдыхаемого воздуха пациентов с кетоацидозом.



## ПОДБОР ИНДИКАТОРНОЙ ТЕСТ-СИСТЕМЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АММИАКА В ВЫДЫХАЕМОМ ВОЗДУХЕ

Дмитриенко М.А.,<sup>а</sup> Коломина Е.О.,<sup>а,б</sup> Пазенко В.О.<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>ООО «Ассоциация Медицины и Аналитики», 199034, Санкт-Петербург, 18-я линия В. О., 3, а/я №9, e-mail: m\_dmitrienko@amamed.ru

<sup>б</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26

Введение. Причинами повышения концентрации аммиака в выдыхаемом воздухе являются различные нарушения функционирования организма<sup>1</sup>. В том числе во время проведения нагрузочного теста с мочевиной на хеликобактериоз в случае инфицированности пациента<sup>2</sup>.

Цель работы. Создание простой тест-системы, способной определять аммиак в узких диапазонах 1 мг/м<sup>3</sup> до 11 мг/м<sup>3</sup>. Разрабатываемая тест-система должна быть пригодна для оценки степени перехода окраски в зависимости от концентрации определяемого аналита с помощью спектрометрических или цифровых приборов.

Материалы и методы. Для апробации разрабатываемой тест-системы использовалась газодинамическая установка, позволяющие создавать воздушную смесь максимально приближенную в выдыхаемому воздуху человека (Температура 35°C, влажность 95%) при варьируемой концентрации аммиака от 1 мг/м<sup>3</sup> до 11 мг/м<sup>3</sup>

В качестве носителей в исследовании использовались различные твердые вещества и пленки с включенными в них индикаторными компонентами.

Были опробованы различные комбинации носителей с регентами, позволяющими определить аммиак.

Результаты.

- 1) Была выявлена наилучшая комбинация носителя и реагентов
- 2) Была построена цветовая градуировочная шкала для определения аммиака по изменению цвета индикатора (от желтого к синему через промежуточный зеленый) от 1 мг/м<sup>3</sup> до 11 мг/м<sup>3</sup> с шагом в 1,4 мг/м<sup>3</sup>

Выводы. С помощью данной системы, возможно определять концентрацию аммиака во влажном воздухе, сравнивая полученный результат с построенной градуировочной шкалой. Этот способ применим в диагностических тест-системах для определения хеликобактериоза.

### Литература

1. Nandor Marczin et all. Disease Markers in Exhaled Breath.- CRC Press, 2002.-560.
2. Корниенко Е.А., и др. *Росс.журн.гастроэнтер. гепатол.колопроктол.*, 2003,13, 159.

## МЕТОД ТЕНЗИОМЕТРИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОЛОКА

**Довженко Н.А., Воронина О.А., Милаёва И.В., Царькова М.С., Зайцев С.Ю.**

*Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии  
– МВА имени К.И. Скрябина, 109472, Москва, Академика Скрябина, 23,  
e-mail:ninavea@mail.ru*

В качестве интегрального метода анализа молока предложено использование тензиометрии (измерения динамического поверхностного натяжения, ДПН). Оценка физико-химических свойств молока важна как для биохимии, так и для пищевых технологий. Определение ДПН проводили на тензиометре ВРА-1Р (ФРГ, Sinterface Technologies). Принцип его работы основан на методе максимального давления в пузырьке. Преимуществами данного прибора являются: небольшой объём проб (1-3 мл), компактность и мобильность, высокая скорость выполнения анализа, полная автоматизация процесса измерений. Параметры ДПН рассчитывали с помощью программы «ADSA» при разных временах «существования поверхности»:  $\sigma_0$  (при  $t \rightarrow 0$ ),  $\sigma_1$  (при  $t=0.02$ с),  $\sigma_2$  (при  $t=1$  с),  $\sigma_3$  при ( $t \rightarrow \infty$ ); ( $\lambda_0$ ) и ( $\lambda_1$ ) - наклоны начального и конечного участка тензиограммы.

Исследовано молоко коров одного возраста, разделенных на две группы: 1) коровы 2 фазы лактации, 2) коровы 3 фазы лактации. Стадии лактации оказывают существенное влияние на содержание основных компонентов молока - жира и белка.

**Таблица 1.** Показатели ДПН молока коров ( $M \pm m$ ;  $n=20$ )

Показатели	1 группа	2 группа
$\sigma_0$ , мН/м	57,43±0,31	62,79±0,36
$\sigma_1$ , мН/м	57,87±0,38	65,47±0,47
$\sigma_2$ , мН/м	50,78±0,33	54,49±0,55
$\sigma_3$ , мН/м	43,61±0,46	46,09±0,54
$\lambda_0$ , мН·м <sup>-1</sup> с <sup>-1/2</sup>	6,93±0,19	9,07±0,46
$\lambda_1$ , мН·м <sup>-1</sup> с <sup>1/2</sup>	7,85±0,57	8,61±0,61

Параметры ДПН зависят от стадии лактации. Это подтверждает наличие взаимосвязи между количественным составом молока и показателями тензиометрии. Анализ данных ДПН дает возможность определять содержание жира и белка в молоке без биохимических измерений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, проект 14-16-00046.

## ХИМИЧЕСКИЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ В ОЦЕНКЕ БЕЗОПАСНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Дроздова Е.В., Кучменко Т.А.

*Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
394036, Воронеж, проспект Революции, 19, e-mail: DEvrn13@mail.ru*

На сегодняшний день все большую актуальность приобретают исследования в области оценки безопасности распространенных в быту полимерных материалов. Применение стандартных методов анализа полимеров требует дорогостоящего оборудования, что не всегда возможно в небольших лабораториях и не доступно для потребителей. Это позволяет объективно оценить актуальность и интерес к исследованиям, производству, внедрению анализаторов на основе миниатюрных химических сенсоров различного принципа действия для решения актуальных аналитических задач. Цель работы – разработка экспрессных способов оценки безопасности полимерных материалов различного типа по сигналам массива химических сенсоров системы «электронный нос».

Разработаны способы оценки уровня эмиссии токсичных соединений из полимерных материалов различной природы и способ идентификации вида полимера (фенолформальдегидные, полистирольные, ПВХ-пластики и ПВХ-пластизоли) по специфическим веществам в равновесной газовой фазе (РГФ) над ними. Для получения информации о составе РГФ над пробами применяли идентификационные параметры  $A_{ij}$  и  $V_{ij}$ ,  $m_{ijn}$  и  $\alpha_{ijn}$ , которые рассчитывали по матрице сигналов 8-ми сенсоров. Предложена классификация полимерных изделий на группы опасности аналогично классификации для твердых бытовых отходов. Для определения группы опасности полимера из идентифицируемых в нем легколетучих токсикантов выбирают вещество с наивысшим классом опасности. Учитывают содержание их по максимальным откликам наиболее специфических сенсоров.

Общими для всех способов анализа полимеров являются: 1) *условия подготовки проб*: режим термостатирования 20 мин не более, чем при  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ , возможен анализ в режиме «на месте»; 2) *аналитическая форма* объекта исследования – нативная (измельчение для проб в твердом состоянии), возможен анализ без разрушения; 3) *производительность анализа* – 4 пробы/час при кратности воспроизведения  $n=3$ .

С применением методов хеометрики построена модель по результатам пьезокварцевого микровзвешивания РГФ над изделиями из ПВХ-пластизоля для прогнозирования стандартных органолептических показателей полимерных материалов. Применены методы определения приемлемости запаха игрушки и описательный (дескрипторный). В качестве входных параметров моделирования выбраны площадь под хроночастотограммами единичных сенсоров и суммарная площадь всего массива. Установлено, что в пределах погрешности прогнозирования значения приемлемости запаха совпадают со значениями, определенными органолептическими испытаниями проверочной выборки.

Предлагаемые способы позволяют существенно сократить времена измерения и получить общую, но важную первичную информацию о состоянии образца, не требующую сложной подготовки пробы к анализу.

**ПОЛИФЕНОЛЫ АРКТИЧЕСКИХ БУРЫХ ВОДОРΟΣЛЕЙ**

**Дружинина А.С., Боголицын К.Г., Овчинников Д.В., Каплицин П.А.,  
Шульгина Е.В., Паршина А.Э.**

*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,  
163002, Архангельск, наб. Северной Двины, 17, e-mail: annadruzhinina27@yandex.ru*

Бурые водоросли арктических морей являются уникальным сырьем для получения полифенолов (ПФ), обладающих ярко выраженными антиоксидантными свойствами.

Целью исследования является определение содержания ПФ в бурых водорослях Западного сегмента Арктики, а также получение данных о строении этих компонентов.

Объектом исследования являются 44 образца 4-х видов бурых водорослей (*Laminaria saccharina*, *Laminaria digitata*, *Fucus vesiculosus*, *Ascophyllum nodosum*), отобранных в ходе научно-исследовательских экспедиций "Арктический Плавающий университет" с 2012 по 2014 года.

Установлено, что содержание ПФ зависит от вида водоросли и места произрастания. Наибольшее содержание ПФ обнаружено у вида *Fucus v.*, произрастающего в Белом море (до 19,2%). Вид *Ascophyllum n.* содержит ПФ до 8%. Содержание ПФ в водорослях вида *Laminaria s.*, *Laminaria d.* не достигает и 0,5%. Для дальнейшей работы выбран вид *Fucus v.*

Использование метода ВЭЖХ совместно с тройным квадрупольным масс-спектрометрическим детектором позволило получить предварительные данные о составе ПФ водоросли вида *Fucus vesiculosus* и предположить возможное строение компонентов фракции. По всей видимости, основу структуры извлеченных ПФ составляют флороглюцин, который при ионизации дает фрагменты с массами 125, 124 и 123.

Показано, для извлечения ПФ из водных растворов гидрофильных веществ оптимальным экстрагентом является этилацетат. Полученные экстракты подвергались фракционированию с помощью метода гель-фильтрации на сорбенте Sephadex LH-20. Полученные фракции анализировались методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии.

Научно-исследовательская работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ, 4.1288.2014/К. С использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В.Ломоносова при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. При поддержке гранта министерства образования и науки Российской Федерации 16-33-00243.

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА С РАЗЛИЧНЫМ ПОКРЫТИЕМ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ТВЕРДЫХ ФАЗ

Дубова Н.М., Слепченко Г.Б., Максимчук И.О., Акенеев Ю.А., Орешина А.А.

*Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет,  
634050, Томск, проспект Ленина, 43, e-mail: microlab@tpu.ru*

В сфере наномедицины для решения направленной доставки лекарственных средств, магнитоуправляемых сорбентов токсинов и др. вопросов находят широкое применение различные наночастицы (в том числе на основе железа). Для уменьшения деградации наночастиц используют различные дополнительные покрытия и модифицирование этих покрытий. Поэтому задача определения исходных наночастиц, продуктов их взаимодействия с биологическими средами весьма актуальна.

Целью настоящей работы являлось разработка условий идентификации и количественного определения наночастиц на основе железа с покрытием углеродным слоем и углеродным слоем, модифицированным солями диазония.

В работе использовался вольтамперометрический комплекс СТА (Россия, г. Томск). В качестве индикаторного электрода использовали угольно-пастовый электрод (УПЭ), электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод.

Изучены электрохимические превращения наночастиц  $Fe_2O_3$ , их с углеродным покрытием и с углеродным слоем, модифицированным солями диазония с поверхности УПЭ при его катодной и анодной поляризации.

Циклические вольтамперные кривые электропревращений наночастиц регистрировались в постоянно токовом (1-ая производная) режиме с изменением потенциала от -1,2 до +1,0 В (анодная развертка) или от +1,0 до -1,2 В (катодная развертка). Установлено, что аналитический сигнал выше перечисленных наночастиц  $Fe_2O_3$  связан собственным электропревращением наночастиц  $Fe_2O_3$  и его можно использовать для идентификации указанных наночастиц. Установлен количественный диапазон определения наночастиц от 0,5 до 10 масс.%. Оценка правильности проведена методом «введено-найдено» на модельных образцах.

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД КАК ИНСТРУМЕНТ  
АНАЛИЗА И КОНТРОЛЯ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ ЧИСТОЙ И  
ЛЕГИРОВАННОЙ ШИХТЫ ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ****Елизарова И.Р., Маслобоева С.М.**

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН,  
184209, Анапты, Академгородок, 26а, e-mail: elizarir@yandex.ru*

Танталат лития является важнейшим сегнетоэлектрическим материалом. Обработка технологии исходных компонентов для выращивания однородных кристаллов  $\text{LiTaO}_3$  невозможна без применения высокоэффективного аналитического контроля. Вопрос уровня безопасной матричной концентрации тантала в растворах для масс-спектрометрического анализа с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) содержания примесей является весьма актуальным. Контроль микрогетерогенности твердых продуктов может быть проведен из таблетированных порошковых проб с применением лазерного испарителя. В настоящей работе изучены особенности проведения МС-ИСП высокочистого и легированного  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и шихты  $\text{LiTaO}_3$ .

$\text{Ta}_2\text{O}_5$  получен в процессе экстракционного выделения из продуктов переработки редкометалльного сырья. Рассчитаны метрологические параметры МС-ИСП анализа Pb, Mn, Ni, Cr, Co, Cu, Al, Mg, Fe, Si, Zr, Sn, Ca, Nb, V, W, Mo, Ti, Gd, Dy, Er: неопределенность, прецизионность, пределы обнаружения. Установлено, что при анализе растворов проб с концентрацией тантала более 30 мг/л возникает матричный эффект, который влечет занижение результатов анализа. Проведено сравнение результатов МС-ИСП, рентгенофлуоресцентного и оптического эмиссионного спектрального анализов, а также их сопоставление с данными, рассчитанными по количеству примеси введенной в  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  на стадии экстракции.

Определено соотношение физических параметров абляции между собой и с чувствительностью измерений, выявлена взаимосвязь интенсивности аналитического сигнала с диаметром лазерного луча, частотой следования лазерных импульсов, мощностью лазерного излучения.

Статистическая обработка результатов измерений аналитических сигналов редкоземельных элементов (TR) свидетельствует, что параметр  $S_r$  (%) для порошковых образцов  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (TR) составляет 2-6, для шихты  $\text{LiTaO}_3$  (TR) – 4-7. Полученные значения не превышают погрешности данного метода анализа (до 10 %), это подтверждает химическую однородность распределения редкоземельной примеси.

Шихта  $\text{LiTaO}_3$  использована для выращивания монокристаллов высокого оптического качества

## МИЦЕЛЛЯРНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ В СИСТЕМАХ ВЫСАЛИВАТЕЛЬ – ОКСИФОС Б – ВОДА

**Елохов А.М.,<sup>а</sup> Денисова С.А.,<sup>б</sup> Кудряшова О.С.,<sup>б</sup> Леснов А.Е.<sup>а</sup>**

*<sup>а</sup>Институт технической химии УрО РАН,  
614013, Пермь, акад. Королева, 3, e-mail: elhalex@yandex.ru*

*<sup>б</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет,  
614990, Пермь, Букирева, 15*

Мицеллярная экстракция является эффективным и экспрессным методом концентрирования и анализа микроколичеств веществ различной природы. Одним из наиболее перспективных для экстракции технических ПАВ является оксифос Б (калий бис[алкилполиоксиэтилен]фосфат). На основании изучения растворимости в псевдотрехкомпонентных системах высаливатель – оксифос Б – вода предложены пять экстракционных систем, содержащих в качестве высаливателя  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Температура осуществления экстракции зависит от высаливающей способности соли и изменяется 20 до 75°C.

Исследование экстракционной способности систем в присутствии кислот показало, что оксифос Б может экстрагировать ионы металлов из нейтральных и слабокислых растворов по катионообменному механизму ( $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), а из сильнокислых в присутствии дополнительных анионов комплексообразователей – по анионообменному, с участием протонированной формы ПАВ ( $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ). Концентрирование ионов металлов из кислых тиоцианатных растворов показало, что экстрагируемость уменьшается в ряду:  $\text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ .

С целью расширения экстракционных возможностей предложенных систем исследовано распределение органических красителей и их комплексов с ионами металлов. Установлена возможность экстракционно-фотометрического определения галлия с пирокатахиновым фиолетовым, кобальта с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом.

Исследовано концентрирование борной кислоты из растворов хлорида магния и экстракции фенола в системе с сульфатом аммония и последующего его фотометрического определения с 4-аминоантипирином.

Проведенные исследования показали, что оксифос Б является перспективным экстрагентом для концентрирования ионов металлов, и фазообразователем при экстракции органических веществ и ионов металлов с комплексообразующими реагентами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 14-03-96006-р-Урал-а.

## МОДИФИКАЦИЯ ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛНОВОДОВ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОГО НАНЕСЕНИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ БИОСЕНСОРОВ

**Жаркова И.С.<sup>а</sup>, Чиброва А.А.<sup>б</sup>, Скибина Ю.С.<sup>б</sup>, Горячева И.Ю.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,  
410012, Саратов, Астраханская, 83, e-mail: zharkova\_i.s@mail.ru*

<sup>б</sup>*ООО Наноструктурные технологии стекла, Саратов, Россия*

Оптические биосенсоры на основе фотонно-кристаллических волноводов (ФКВ) обладают высокой чувствительностью и разрешением при обнаружении и количественном анализе химических веществ и биологических процессов.

Работа направлена на разработку и оптимизацию методики модификации внутренней поверхности ФКВ для дальнейшего использования в качестве основы биосенсорных устройств. В качестве метки нами были использованы люминесцентные квантовые точки<sup>1,2</sup> (КТ), а матрицей для иммобилизации КТ служили фотонно-кристаллические волноводы.

Разрабатываемые системы включают одноразовые средства на основе стабильных меток помещенных внутрь модифицированных ФКВ. Модификацию внутренней поверхности ФКВ проводили методом послойной адсорбции противоположно заряженных компонентов. В качестве отрицательного компонента использовали гидрофилизированные КТ на основе CdSe, а положительного – полиэлектролит полиэтиленимин. Помимо собственно подложки-носителя, ФКВ выполняет роль оптического фильтра, «вырезая» целевые оптические сигналы за счет моделируемых при производстве «окон прозрачности».

Таким образом, нами была разработана и оптимизирована схема модификации внутренней поверхности ФКВ методом послойного нанесения.

### ***Литература***

1. Alivisatos A.P., Gu W., Larabell C. // Quantum Dots as Cellular Probes, Annu. Rev. Biomed. Eng. 7, 55–76.
2. Speranskaya E.S., Beloglazova N.V., Lenain P., De Saeger S., Wang Z., Zhang S., Hens Z., Knopp D., Potapkin D.V., Goryacheva I.Y. // Polymer-coated fluorescent CdSe-based quantum dots for application in immunoassay. Biosensors and Bioelectronics, 2014, V. 53, P. 225-231.

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



## НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ЭКСПРЕССНОМУ ПРОФИЛИРОВАНИЮ СТЕРИНОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ МАЛДИ

**Жиляев Д.И., Половков Н.Ю., Борисов Р.С., Заикин В.Г.**

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

Применение масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) позволяет разрабатывать экспрессные методы анализа широкого круга органических соединений различного происхождения. Принципиальной особенностью этого и других «мягких» методов ионизации является специфический механизм образования ионов, который заключается либо в присоединении к молекуле аналита протона или катиона, либо в депротонировании. Многие неполярные и слабополярные соединения не способны участвовать в описанных ионизационных процессах и оказываются вне поля зрения при прямом анализе методом масс-спектрометрии МАЛДИ. Одним из перспективных подходов, позволяющих существенно преодолеть этот недостаток, является привлечение предварительной дериватизации, основанной на введении в анализируемую молекулу ковалентно-связанного заряда, который обеспечивает десорбцию катионов под действием лазерного луча. Нами был разработан простой и удобный метод химической модификации гидроксильной группы спиртов и фенолов с введением такого заряда. В основе этой методики лежит ацилирование аналитов галогенангидридами галогензамещенных жирных кислот с одновременной кватернизацией азотистых оснований. В настоящей работе изучена возможность использования этой методики для количественного анализа смесей стериннов методом изотопного разбавления.

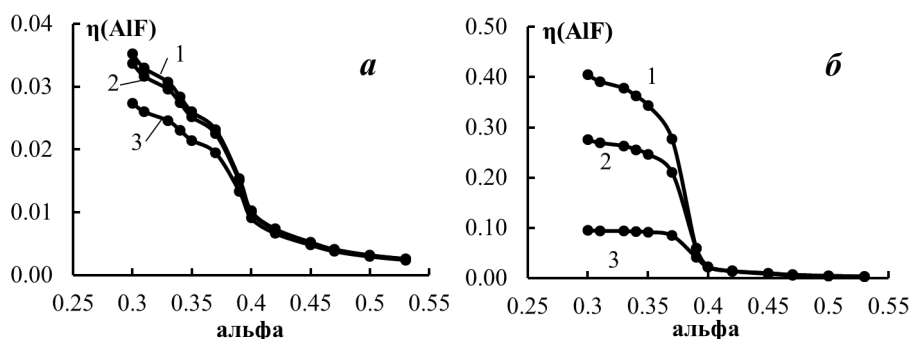
В ходе работы использовались коммерчески доступные стеринны и искусственные смеси на их основе: холестерин, стигмастерин,  $\beta$ -ситостерин, ланостерин, брассикастерин, стигмастанол, кампестерин. Зарегистрированные масс-спектры МАЛДИ производных, полученных как из индивидуальных соединений, так и их смесей, содержали только пики катионных частей этих молекул. Сравнение интенсивностей пиков ионов продуктов дериватизации с использованием пиридина и пердейтеропиридина показало, что эффективность десорбции/ионизации дейтеромеченых и немеченых производных практически идентична. Этот факт использован для количественного анализа и профилирования стериннов в различных природных объектах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-07616а.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ  
ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛ И АТОМОВ ПРИ ПЛАМЕННОМ  
МОЛЕКУЛЯРНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ФТОРА****Зайцева П.В., Пупышев А.А.***Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: zaitcevarolina@gmail.com*

Методом термодинамического моделирования выполнено теоретическое изучение термохимических процессов образования атомов  $Al^{\circ}$  и молекул  $AlF^{\circ}$  и  $AlO^{\circ}$  в пламени ацетилен-динитрооксид при молекулярно-абсорбционном определении фтора с использованием в качестве химического агента нитрата алюминия. Условия моделирования соответствовали экспериментальным данным работы<sup>1</sup>, где изучались условия анализа при высоких молярных соотношениях  $F/Al$ .

Результаты расчетов подтверждают данные<sup>1</sup> о лучшей эффективности образования молекул  $AlF^{\circ}$  в восстановительном режиме горения пламени (рис., а) в зонах наблюдения, находящихся достаточно высоко над горелкой (рис., б). Показано, что способ молекулярно-абсорбционного определения фтора, достаточно хорошо зарекомендовавший себя<sup>2</sup> для определения малых концентраций фтора при высоких молярных соотношениях  $Al/F$  в исходном составе пробы, в рассматриваемом случае больших молярных соотношений  $F/Al^1$  обладает серьезными аналитическими недостатками: существенным уменьшением эффективности образования молекул  $AlF^{\circ}$  и значительным увеличением кривизны градуировочных графиков.



**Рисунок.** Расчетные зависимости эффективности образования молекул  $AlF$  в пламени ацетилен-динитрооксид от мольного соотношения окислитель/горючий газ (альфа) при адиабатических температурах пламени (а) и на 700 °С ниже (б) для  $F : Al = 1.7$  (1), 3 (2) и 10 (3)

**Литература**

1. Acker J., Bückner S., Hoffmann V. *Current Analytical Chemistry*, 2014, **10**, 418.
2. Пупышев А.А. *Журнал аналитической химии*, 1998, **53**, 2, 118.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИХЛОРИДОВ РЗМ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

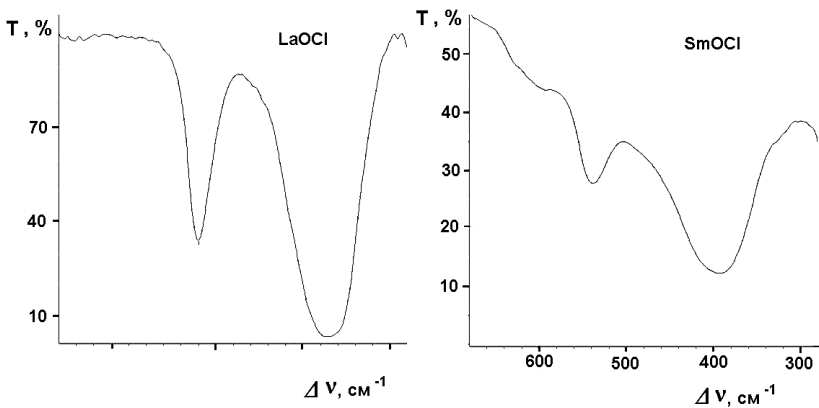
**Закирьянова И.Д.,<sup>а,б</sup> Кочедыков В.А.,<sup>а</sup> Докутович В.Н.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, Екатеринбург,  
С. Ковалевской, 22, e-mail: optica96@ihte.uran.ru

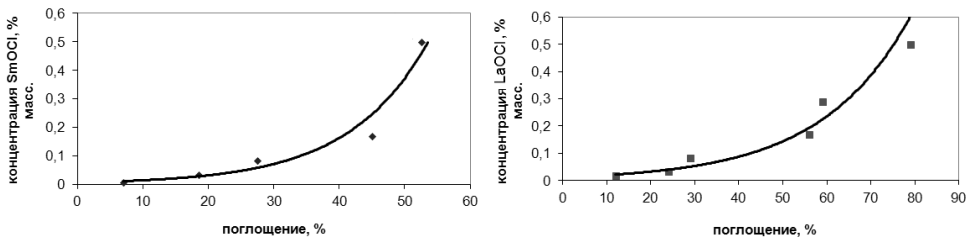
<sup>б</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19

При электролитическом получении редкоземельных металлов из хлоридных расплавов не исключено образование их оксихлоридов в качестве примесей. Для обнаружения и идентификации оксихлоридов РЗМ может быть привлечен метод ИК спектроскопии.

Нами получены градуировочные кривые, позволяющие определять содержание оксихлоридов LaOCl и SmOCl по интенсивности полосы колебания  $A_{2u}$  в области  $379 - 390 \text{ см}^{-1}$ . Показано, что предел обнаружения оксихлоридов составляет около 0,01 масс. %.



**Рисунок 1.** ИК спектры пропускания оксихлоридов лантана и самария.



**Рисунок 2.** Градуировочные кривые для определения содержания оксихлоридов лантана и самария.

## ИММУНОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО КРАСИТЕЛЯ СУДАНА I В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ

**Зверева Е.А., Берлина А.Н., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.**

*Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр  
«Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, 119071, Москва, Ленинский  
проспект, 33, e-mail: zvereva@yandex.ru*

Синтетические азокрасители, к которым относятся соединения Судан I – IV, являются неионными жирорастворимыми веществами, которые из-за токсичности в настоящее время запрещены к использованию при производстве продуктов питания. Тем не менее, соединения этой группы в связи с низкой стоимостью и доступностью часто применяют, чтобы придать продовольственным изделиям интенсивную красную окраску. Это обуславливает необходимость создания эффективных аналитических средств для массового и производительного скринингового контроля данных веществ.

Разработаны иммуноферментный и иммунохроматографический методы определения содержания Судана I в пищевых продуктах, обеспечивающие возможность количественного и качественного контроля данного аналита. Методика иммуноферментного определения Судана I, реализуемая в кинетическом режиме, характеризуется пределом обнаружения 0.13 нг/мл и диапазоном определяемых концентраций 0.24-2.32 нг/мл. Продолжительность тестирования – 50 мин. Методика апробирована для контроля Судана I в экстрактах пищевых продуктов: томатная паста, соус чили и специи (карри, куркума, чили, белый и черный перец, кайенский перец). Показана корреляция результатов, получаемых иммуноферментным методом и методом ВЭЖХ.

Разработанный иммунохроматографический метод характеризуется пределом обнаружения 2.5 нг/мл и диапазоном определяемых концентраций 13-240 нг/мл. Продолжительность тестирования – 15 мин; методика может быть реализована во внелабораторных условиях. Показана эффективность иммунохроматографического тестирования сильноокрашенных специй (карри, куркума) и морепродуктов (красная икра, рыба, мидии).

Благодаря высокой производительности разработанные методики перспективны для скринингового контроля Судана I в продуктах питания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 14-03-00753\_а.

## РАЗРАБОТКА ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ИММУНОАНАЛИЗА РАКТОПАМИНА

**Зверева Е.А.<sup>а</sup>, Шпакова Н.А.<sup>а</sup>, Жердев А.В.<sup>а</sup>, Еремин С.А.<sup>б</sup>, Дзантиев Б.Б.<sup>а</sup>**

*<sup>а</sup>Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр  
«Фундаментальные основы биотехнологии» РАН,*

*119071, Москва, Ленинский проспект, 33, e-mail: zverevaea@yandex.ru*

*<sup>б</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские горы, 1-11*

В современном обществе большое значение уделяется обеспечению безопасности продуктов питания, подтверждению отсутствия в них био- и антропогенных токсичных загрязнителей. Бета-агонисты (рактопамин и другие соединения) используются в качестве кормовых добавок в животноводстве с целью увеличения мышечной массы животных. Однако неконтролируемое поступление рактопамина в организм человека с мясными продуктами может приводить к нарушениям обмена веществ, рискам сердечно-сосудистых заболеваний. Это обуславливает необходимость эффективных средств для массового и производительного тестирования.

Разработан поляризационный флуоресцентный иммуноанализ (ПФИА) рактопамина. Синтезированы конъюгаты рактопамина с различными флуоресцентными маркерами, оптимизированы условия проведения конкурентного взаимодействия моноклональных антител против рактопамина с аналитом в тестируемой пробе и конъюгатом.

Разработанный ПФИА характеризуется пределом обнаружения 1.5 нг/мл и диапазоном определяемых концентраций 3-60 нг/мл, что удовлетворяет требованиям санитарно-гигиенического контроля. Продолжительность тестирования – 10 мин. Показана возможность использования разработанного ПФИА для тестирования мясных продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (Соглашение о предоставлении субсидии от 11.11.2015 г. № 14.616.21.0061, уникальный идентификатор RFMEFI61615X0061).

## **АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ СО СЛОЖНОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДУГОВОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПО МЕТОДУ СУХОГО ОСТАТКА**

**Зверьков Н.А., Савинов С.С., Дробышев А.И.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, e-mail: s.s.savinov@spbu.ru*

Использование жидких полимерных материалов со сложной органической матрицей в различных отраслях промышленности чрезвычайно распространено. Технологические свойства таких объектов зачастую зависят от их микроэлементного состава. Контроль содержания тяжелых металлов важен с экологической точки зрения (при использовании полимерных коагулянтов и флокулянтов в очистке сточных вод). Применение таких материалов в медицинских целях также требует анализа на содержание в них токсичных металлов.

Наличие сложной органической матрицы в подобных объектах затрудняет химический анализ и оказывает первостепенное влияние на ход определения концентраций элементов. Применение масс-спектральных и оптических спектральных (АЭС и ААС) методов анализа подразумевает трудоемкую пробоподготовку, занимающую большую часть исследования и, как правило, являющуюся основным источником погрешностей. Поэтому разработка методик, упрощающих данную процедуру, является актуальной задачей в современной аналитической химии.

В данной работе за основу была взята методика атомно-эмиссионного цифрового спектрографического анализа с возбуждением спектра сухого остатка жидких проб в дуге переменного тока. Достоинством данного метода является возможность прямого анализа биологических жидкостей, избегая стадии пробоподготовки и используя в качестве стандартов водные растворы солей элементов. Таким образом, целью данной работы является исследование возможности использования указанной методики для проб с органической основой с целью определения их элементного состава в единых условиях. В докладе рассматриваются способы нивелирования матричного влияния с использованием различных приемов подготовки образцов. В работе также приводятся результаты определения микроэлементного состава серии реальных образцов со сложной органической природой.

При выполнении исследований использовалось оборудование Ресурсного образовательного центра по направлению химия Научного парка СПбГУ.

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ «ЭЛЕКТРОННЫЙ ЯЗЫК»  
НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДАМИ  
СТЕКЛОУГЛЕРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА  
ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ИНСУЛИНОВ**

**Зильберг Р.А., Яркаева Ю.А., Максютова Э.И., Сидельников А.В., Майстренко В.Н.**

*Башкирский государственный университет,  
450074, Уфа, 3. Валиди, 32, e-mail: zilbergra@yandex.ru*

Инсулин – важнейший полипептидный гормон, контролирующий уровень глюкозы в крови. В настоящее время особое внимание уделяется разработке экспрессных и высокочувствительных способов определения инсулина в биологических жидкостях и фармацевтических препаратах. Обычно для определения инсулина используют иммуно-, радиоиммуноанализ, хроматографию и спектральные методы анализа. Известны также электрохимические методы определения инсулина<sup>1,2</sup>. Электрохимические методы характеризуются высокой чувствительностью и селективностью, простотой инструментального оформления, умеренной стоимостью, портативностью. Нами разработана методика вольтамперометрического определения инсулина на модифицированном полиариленталидами стеклоуглеродном электроде. Зависимость аналитического сигнала от концентрации инсулина линейна в диапазоне ( $10^{-7}$  –  $10^{-6}$  М) с пределами обнаружения  $(2.53 - 7.08) \times 10^{-8}$  М. Применение предложенных сенсоров в вольтамперометрической системе типа «электронный язык», с последующей хемотрической обработкой данных (МГК и SIMCA - классификация) позволяет идентифицировать инсулиновые препараты (Левемир, Новорапид Флекспен, Лантус, Апидра, Новорапид Пенфил, Биосулин Р) с вероятностью не менее 90%. Вольтамперометрический «электронный язык» на основе модифицированного полиариленталидами стеклоуглеродного электрода можно использовать для контроля качества фармацевтических препаратов и для определения инсулина в биологических растворах.

***Литература***

1. Maogen Zhang, Conor Mullens, and Waldemar Gorski // Anal. Chem. 2005, 77, p. 6396-6401.
2. Joseph Wang, Tanin Tangkuaram, Suchera Loyprasert, et al. // Analytica Chimica Acta, 2007, Volume 581, Issue 1, 2 January, Pages 1-6.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты 14-03-97067-р\_поволжье\_а и 15-03-01388-а.

## ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУТИНА И КВЕРЦЕТИНА НА ПАВ-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Зиятдинова Г.К., Зиганшина Э.Р., Захарова С.П., Будников Г.К.

*Казанский федеральный университет,  
420008, Казань, Кремлевская, 18, e-mail: Ziyatdinovag@mail.ru*

Кверцетин и рутин являются важными природными фенольными антиоксидантами, предотвращающими развитие окислительного стресса в биологических системах. Однако антиоксиданты этого класса при высоких концентрациях могут проявлять прооксидантные свойства. Поэтому необходим контроль содержания кверцетина и рутина в биообъектах, что требует разработки способов их определения. Учитывая электрохимическую активность этих соединений, для решения задачи логично использовать вольтамперометрию на химически модифицированных электродах, обеспечивающих высокие аналитические и операционные характеристики определения аналитов. Среди модификаторов можно выделить ПАВ, позволяющие управлять чувствительностью и селективностью вольтамперометрического отклика.

Изучено вольтамперометрическое поведение кверцетина и рутина на стеклоглеродном электроде, модифицированном наночастицами  $\text{CeO}_2$  и ПАВ различной природы. Наилучшие вольтамперные характеристики получены на электроде, модифицированном наночастицами  $\text{CeO}_2$ , диспергированными в анионном ПАВ (10 мкМ додецилсульфате натрия). По данным электрохимических исследований установлено, что кверцетин и рутин окисляются с участием двух электронов и двух протонов с образованием *o*-хинонового фрагмента в кольце В.

Для количественного определения кверцетина и рутина использовали метод дифференциально-импульсной вольтамперометрии. Найдены рабочие условия получения отклика электрода. Диапазоны определяемых содержаний составляют 0.010-1.00 и 1.00-250 мкМ для кверцетина и 0.10-50 мкМ для рутина с пределами обнаружения 2.9 и 28 нМ, соответственно. Полученные характеристики превосходят описанные ранее для других химических модифицированных электродов. Подход апробирован на модельных системах.

Разработанные способы определения кверцетина и рутина на  $\text{CeO}_2$ -ПАВ-модифицированном электроде характеризуются простотой, надежностью получаемых результатов и могут быть применены в дальнейшем для анализа лекарственного растительного сырья и пищевых продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-00150-мол\_а.



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛА И КОБАЛЬТА В ТОНКОМ СЛОЕ Zn,Al- И Mg,Al-СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

Ишмеева Э.М., Перфильева Ю.А., Севастьянова Е.В., Петрова Ю.Ю.

*Сургутский государственный университет,  
628412, Сургут, проспект Ленина, 1, email: ishmeeva.e@mail.ru*

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ), также известные как гидроталькитоподобные материалы, относят к классу двумерных анионных глин, имеющих слоистую структуру типа брусита. Научный интерес к ним в последнее десятилетие связан с возможностью их целенаправленного модифицирования, поскольку состав катионов в гидроксидных слоях и анионов в межслоевом пространстве можно варьировать в широких пределах, что позволяет регулировать основные характеристики СДГ как «умных» сорбентов с заданными свойствами не только для сорбционного извлечения и концентрирования, но и для определения и деградации сорбатов непосредственно в фазе сорбента.

В данной работе были синтезированы Zn,Al- и Mg,Al-СДГ в хлоридной, нитратной и карбонатной формах методом соосаждения из соответствующих солей при pH 8-9. Полученные образцы характеризовали методами рентгено-фазового анализа и ИК-спектроскопии. Для реализации сорбционно-каталитического метода с использованием в качестве носителя для проведения индикаторных реакций Zn,Al- и Mg,Al-СДГ были получены тонкие слои путем нанесения суспензии СДГ в воде на предметные стекла и ее высушивании на воздухе, а также выбраны в качестве индикаторных реакции окисления малахитового зеленого периодатом калия для определения фенола и ализарина пероксидом водорода для определения кобальта. Максимальный ингибирующий эффект фенола и каталитический эффект кобальта(II) в выбранных реакциях наблюдали на Zn,Al-Cl и Mg,Al-CO<sub>3</sub> СДГ.

Разработаны методики сорбционно-каталитического определения фенола в тонком слое Zn,Al-Cl СДГ в диапазоне концентраций  $1.0 \cdot 10^{-4}$ – $5.0 \cdot 10^{-2}$  г/л и кобальта(II) в тонком слое Mg,Al-CO<sub>3</sub> СДГ в диапазоне  $1.0 \cdot 10^{-4}$ – $1.0$  мг/л. Существенным недостатком полученных методик является их недостаточная селективность, так как другие фенолы (гидрохинон, резорцин, нафтолы) и металлы (кадмий(II), медь(II), железо(III), никель(II) и др.) мешают определению аналитов.

Методика с Zn,Al-Cl СДГ была апробирована для определения суммы фенолов в сточной воде. Кроме того, было показано, что фенол фотодеградирует в тонком слое Zn,Al-Cl СДГ после облучения ближним УФ.

**СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ  
ОЛИГОСАХАРИДНЫМИ ГРУППАМИ – ХИРАЛЬНЫЕ СЕЛЕКТОРЫ  
ДЛЯ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ  $\beta$  – БЛОКАТОРОВ И  
АМИНОКИСЛОТ МЕТОДАМИ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ (ВЭТСХ)  
И КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА (КЭ)**

**Капизова Д.А., Дзема Д.В., Карцова Л.А.**

*Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии,  
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский проспект, 26,  
e-mail: kapidiana@yandex.ru*

В работе выявлена возможность применения сверхразветвленных полимеров (СРП) в качестве хиральных селекторов при хроматографическом (ВЭТСХ) и электрофоретическом (КЭ) разделении энантиомеров  $\beta$ -блокаторов (пропранолол, карведилол и соталол) и аминокислот (триптофан, тирозин).

Исследуемые полимеры состоят из полиэтилениминового ядра (PEI) и привитых олигосахаридных фрагментов (OS): *мальтозы, лактозы, мальтотриозы*. Они отличаются массой ядра (5 и 25 кДа) и степенью модификации олигосахаридами (структура А 77 %, В 32 % и С 16%).

Методом ВЭТСХ выявлено влияние природы терминальных групп полимера и степени функционализации на факторы энантиоселективности. На примере пропранолола установлено, что полимер с большей степенью замещенностью олигосахаридами (структура А) обеспечивает достижение более высоких факторов энантиоселективности ( $\alpha \sim 18$ ), чему также способствует введение в состав стационарной фазы дендритных полимеров с мальтозной оболочкой, по сравнению с лактозой. Разделение энантиомеров карведилола достигается лишь при совместном присутствии двух хиральных селекторов: СРП и L-Pro в элюенте ( $\alpha \sim 6,4$ ). Достижимые значения энантиоселективности (вплоть до  $\alpha \sim 30$ ) делают разработанную методику пригодной для экспрессного аналитического контроля энантиочистоты фармпрепаратов, а также позволяют применять ее для препаративного разделения  $\beta$ -блокаторов.

Разделение энантиомеров этих аналитов в условиях лигандообменного капиллярного электрофореза (в фоновом электролите комплексы PEI-OS – Cu<sup>2+</sup>) оказалось наиболее эффективным при разделении энантиомеров триптофана в щелочной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-00735-а и 16-03-00791-а. Эксперимент проводился на оборудовании образовательного ресурсного центра СПбГУ по направлению химия.

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМФЕНАКА ВО ВЛАГЕ ПЕРЕДНЕЙ КАМЕРЫ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ПОСЛЕОПЕРАЦИОННОГО ЛЕЧЕНИЯ ОФТАЛЬМОЛОГИЧЕСКИХ БОЛЬНЫХ

**Карцова Л.А.,<sup>а</sup> Бессонова Е.А.,<sup>а</sup> Сомова В.,<sup>а</sup> Томилова А.В.,<sup>б</sup> Немсицверидзе М.Н.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Санкт-Петербургский государственный Университет, Институт химии,  
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7-9, e-mail: kartsova@gmail.com

<sup>б</sup>Санкт-Петербургский филиал ФГАУ "МНТК "Микрохирургия глаза"  
им. акад. С.Н. Федорова" Минздрава России,  
192283, Санкт-Петербург, Ярослава Гашека, 21

Одна из проблем после факоэмульсификации и других офтальмохирургических вмешательств — это послеоперационное воспаление. Применение нестероидных противовоспалительных препаратов (НПВП) позволяет сделать их безопаснее и пролонгировать гипотензивный эффект за счет контроля за воспалительными реакциями. Недавно для коммерческого использования в России были зарегистрированы несколько новых офтальмологических НПВП.

Цель данного исследования — изучение роли 0,09% офтальмологического раствора бромфенака (зарегистрированный в России компанией *SentissБроксинак*<sup>®</sup> (бромфенак 0,09%)) для лечения глазного воспаления и боли после операции по удалению катаракты. Важным преимуществом бромфенака по сравнению с другими НПВП является увеличение липофильности молекулы и улучшение проникновения в ткани глаза благодаря наличию атома брома в молекуле вещества, что приводит к усилению ингибирования фермента циклооксигеназы (ЦОГ2) и увеличению противовоспалительного и анальгезирующего эффектов.

В работе предложена высокочувствительная методика одновременного определения бромфенака и сопутствующих лекарственных препаратов (антибиотики левофлоксацин и моксифлоксацин, НПВП диклофенак, мидримакс) во влаге передней камеры методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС/МС) с электроспрей ионизацией. Показано, что лекарственные препараты, используемые для предоперационной подготовки пациента, не мешают определению бромфенака. Предел обнаружения бромфенака 2 нг/мл. Проведены фармакокинетические исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-00735-а и 16-03-00791-а. Выражаем благодарность Ресурсному центру МАСВ Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ Mg,Al- И Mg,Fe(III)-СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ И ОЧИСТКЕ ВОДЫ**

**Клепикова О.Ю., Булатова Е.В., Маханова М.И., Бунакова К.С.,  
Севастьянова Е.В., Петрова Ю.Ю.**

*Сургутский государственный университет,  
628400, Сургут, Ленина, 1, e-mail: cats086@yandex.ru*

В последние десятилетия актуальной задачей химии является создание функциональных наноструктурированных материалов с заданными характеристиками. В качестве таких материалов могут выступать слоистые двойные гидроксиды (СДГ), которые обладают высокой сорбционной ёмкостью и легко подвергаются целенаправленному модифицированию. СДГ могут быть использованы в качестве сорбентов для эффективной очистки вод от тяжёлых металлов, а также в тонкослойной хроматографии (ТСХ) для анализа металлов в следовых количествах в тонком слое СДГ.

В данной работе были синтезированы методом соосаждения образцы Mg,Al-СДГ (Mg:Al = 2:1) и Mg,Fe(III)-СДГ (Mg:Fe = 5:1), исследованы их состав, структура и сорбционные свойства.

Была разработана методика сорбционно-каталитического определения Cu(II) в тонком слое Mg,Al-СДГ. Показано, что определению Cu(II) не мешают Cd(II), Co(II), Ni(II) и Zn(II) в 100-кратном и более избытке, однако мешающее влияние оказывает Pb(II). Для повышения селективности был реализован гибридный вариант методики в сочетании с ТСХ металлов в тонком слое СДГ в водной подвижной фазе, модифицированной  $\alpha$ -аминокислотами. Была показана возможность эффективного разделения Cu(II) и Ni(II) в смеси с Zn(II), Co(II) и Cd(II).

Более перспективными сорбентами по сравнению с Mg,Al-СДГ являются Mg,Fe(III)-СДГ, так как они содержат нетоксичные ионы Fe(III). Исследованы кинетика и термодинамика процессов сорбционного концентрирования ионов Pb(II), Cu(II), Cd(II) на Mg,Fe(III)-СДГ. Показано, что при комнатной температуре сорбционное равновесие в среднем устанавливается через 20-80 мин (для исходных концентраций ~100-800 мг/л). Величины сорбционной ёмкости составили, г/г: Pb(II) – 1.34, Cd(II) – 1.38, Cu(II) – 1.46. Максимальная скорость сорбции наблюдалась для Pb(II), минимальная – для Cu(II). Основываясь на том, что на начальных этапах скорости сорбции металлов значительно различаются, можно предположить, что они будут извлекаться селективно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (программа «УМНИК», договор 0003198, УФО, Ханты-Мансийский Автономный округ – Югра) и Департамента образования и молодежной политики Ханты-Мансийского автономного округа-Югры.

## НОВЫЕ ТЕСТ-МЕТОДЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМИНОВ НА ОСНОВЕ ФОТОХРОМНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА

**Клименко Л.С., Литвинов В.А.**

*Югорский государственный университет,  
628200, Ханты-Мансийск, Чехова, 16, e-mail: L\_Klimenko@ugrasu.ru*

Разработка надежных методов обнаружения летучих аминов важна в таких областях, как мониторинг окружающей среды, контроль качества пищевых продуктов и контроль производственных процессов. В настоящее время для этой цели используют хроматографические методы, а также ферментативные методы. Наибольший интерес для обнаружения летучих аминов представляют оптические хемосенсоры в связи с простотой обработки и контроля аналитического сигнала. Применение фотохромных материалов в хемосенсорике, благодаря обратимости процессов, позволяет контролировать сенсорные функции. В данной работе представлены результаты по созданию полимерных пленок на основе фотохромных производных 1-арилоксиантрахинона и использованию их для экспресс-анализа и дифференциации различных аминов.

Сенсорные пленки мы получали нанесением на подложку слоя светочувствительной композиции, состоящей из раствора смеси полимера (поливинилацетат, полистирол) и фотохромных производных 1-арилокси-9,10-антрахинона (5% к массе полимера). Были оптимизированы условия термообработки полученных полимерных композиций (1 час при 150°C). Для включения сенсорных функций полученные пленки облучали до достижения максимальной оптической плотности фотоформы. Образующиеся в результате фотоизомеризации производные 1,10-антрахинона необычайно легко взаимодействуют с парами аминов<sup>1</sup>.

Полученные серии образцов были проверены на способность к детектированию аминов. Оказалось, что в присутствии аналита наблюдаются ярко выраженные спектральные изменения. Так, в парах алифатических первичных аминов пластинка становится фиолетовой, а ароматических – коричневой. Воздействие вторичных и третичных аминов приводит к образованию гидроксипроизводного желтого цвета. Полученные результаты показывают, что полимерные пленки с иммобилизованным фотохромным производным антрахинона могут быть использованы в качестве готовой аналитической формы для визуально-тестового селективного определения различных аминов.

### ***Литература***

1. Gritsan N.P., Klimenko L.S., Leonenko Z.V., Mainagashev I.Ya., Mamatyuk V.I., Vetchinov V.P. *Tetrahedron*, 1995, **51**, 3061.

## ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ФТОРИД-ИОНОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОДАХ АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

**Кобелева К.А.<sup>а</sup>, Карелин В.А.,<sup>а</sup> Страшко А.Н.,<sup>а</sup> Дубровин А.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
634050, Томск, проспект Ленина, 36, e-mail: kseniya.kobeleva.95@mail.ru

<sup>б</sup>ООО НТЦ «Новые технологии», 634050, Томск, Елизаровых, 35

Надежность и безаварийность работы как тепловых (ТЭС), так и атомных электростанций (АЭС) зависит от качества очистки водного теплоносителя. Одним из основных параметров, определяющих качество теплоносителя, является концентрация хлорид (Cl<sup>-</sup>) ионов, которая не должна превышать значения 100 мкг/дм<sup>3</sup>, а значение 150 мкг/дм<sup>3</sup> является аварийным<sup>1</sup>. Ранее выполненные исследования<sup>2</sup> показали, что F<sup>-</sup>-ион в 10 раз сильнее влияет на коррозию оборудования, чем Cl<sup>-</sup>-ион.

Авторами предложен потенциометрический метод определения концентрации F<sup>-</sup>-ионов и исследованы основные метрологические характеристики фторидселективного электрода в диапазоне 10<sup>-4</sup>–10<sup>-7</sup> моль/дм<sup>3</sup> F<sup>-</sup>-ионов, а также изучено влияние состава и концентрации фонового электролита на характеристики электрода.

При проведении исследований установлено, что на стабильность и воспроизводимость показаний решающее влияние оказывает концентрация OH<sup>-</sup>-ионов. Установлено, что OH<sup>-</sup>-ионы изменяют отклик электрода, если отношение [OH<sup>-</sup>]:[F<sup>-</sup>] в растворе выше, чем 1:10. Поэтому выбор фонового электролита – одна из главных задач при разработке потенциометрического метода анализа.

Найдены условия, при которых фторидселективный электрод в диапазоне концентраций F<sup>-</sup>-ионов 10<sup>-4</sup>–10<sup>-7</sup> моль/дм<sup>3</sup> имеет удовлетворительные метрологические характеристики, а потенциометрический метод может быть использован для определения микроконцентраций F<sup>-</sup>-ионов в технологических водах атомных электростанций.

### **Литература**

1. Карелин В.А., Деркасова В.Г., Микуцкая Е.Н. *Журнал аналитической химии*, 2003, **58**, № 10, 1056-1063.
2. Карелин В.А., Баженова Я.Е., Дубровин А.В. *Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сборник материалов V Всероссийской конференции с международным участием*, Чебоксары: Перас, 2015, 107-108.

## ОКСИТЕРМОГРАФИЯ КАК МЕТОД ИДЕНТИФИКАЦИИ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ТОРФА

**Козлова В.А.,<sup>а,б</sup> Михайлова А.В.,<sup>а</sup> Зуев Б.К.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,  
119991, Москва, Косыгина, 19, e-mail: viktoria29-05@mail.ru*

<sup>б</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
125047, Москва, Миусская площадь, 9*

Торф характеризуется высоким содержанием органического вещества (ОВ) неоднородного и грубодисперсного по составу, особенно при низкой степени разложения торфа. Однако известные методы, разработанные для изучения органического вещества минеральных почв, непригодны для исследования подобного рода объекта и требуют соответствующих изменений. Из современных методов, на наш взгляд, наиболее перспективен для практического применения метод окситермографии<sup>1</sup>. Этот метод не требует больших количеств анализируемого вещества, дополнительных реагентов, прост в исполнении и при расшифровке окситермограмм, экономичен и характеризуется экспрессностью и наглядностью. Отличительной особенностью метода является наличие характерных термоокислительных спектров соответствующих определяемым веществам, на чем и основана возможность их идентификации. Для исследований выбран мох верховых болот и торф различного типа: верховой, низинный, переходный, а также пиролизный после пожара. Физико-химические показатели некоторых образцов приведены в таблице. В работе выбраны оптимальные режимы получения и регистрации спектра. Показано, что мох сгорает с образованием одной узкой полосы ("вспышка"). Спектры же торфов различаются в зависимости от фракций ОВ.

**Таблица 1.** Физико-химические показатели торфа (образцы 2011 г.)

Показатель	Радовицкий Мох		Галицкий Мох	
	природный торф	горелый торф	природный	горелый
Глубина отбора, м	0.3	0.12	0.5	0.15
Влажность гигр., %	55.6	7.1	70.3	2.7
Зольность, %	3.8	76.5	9.3	49.1
Содержание ОВ, %	96.2	23.5	90.7	50.9

### **Литература**

1. Зуев Б.К., Моржухина С.В., Сараева А.Е. *Вестник Международного университета природы, общества и человека Дубна*, 2014, **30**, 34.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-05-00555.

## ХРОМАТО-ДЕСОРБЦИОННЫЕ МИКРОСИСТЕМЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ *n*-ПЕНТАНА В ВЫДЫХАЕМОМ ВОЗДУХЕ

Колесниченко И.Н., Платонов И.А., Новикова Е.А.

*Самарский государственный аэрокосмический университет  
имени академика С. П. Королёва (национальный исследовательский университет),  
443086, Самара, Московское шоссе, 34, e-mail: irniks@mail.ru*

Согласно официальной статистике Всемирной организации здравоохранения сердечно-сосудистые заболевания входят в список 10 ведущих причин смерти в мире, поэтому ранняя диагностика и определение факторов риска развития функциональных нарушений является актуальной задачей. В связи с этим, перспективным направлением является неинвазивная диагностика состояния здоровья по составу выдыхаемого воздуха. Известно, что эндогенный *n*-пентан, который образуется в ходе перекисного окисления ненасыщенных жирных кислот, является биомаркером сердечно-сосудистых заболеваний.

Целью работы являлось изучение возможности использования хромато-десорбционных микросистем (ХДМС) для получения градуировочных газовых смесей *n*-пентана при количественном определении биомаркеров в выдыхаемом воздухе. Разработаны, экспериментально изучены и апробированы опытные образцы ХДМС инъекционного типа (25мм×0,5мм). При дискретном дозировании газовой смеси ресурс работы составляет не менее 8 циклов при стандартном отклонении  $\delta=15\%$ . Важным достоинством предложенного способа является возможность построения многоточечных калибровок, посредством изменения температуры десорбции. Сравнительная оценка точности количественного определения *n*-пентана, осуществленного с использованием разработанных методов и устройств показала 15% преимущество по сравнению со стандартными методами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, в рамках государственного задания на выполнение работ, Проект 608.



## ПРИМЕНЕНИЕ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ АНАЛИТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

**Колобова Е.А., Карцова Л.А., Бессонова Е.А.**

*Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7-9, e-mail: ekatderyabina@mail.ru*

Ионные жидкости находят широкое применение в методах разделения и концентрирования, благодаря своим уникальным свойствам: жидкие при комнатной температуре, способны растворять анализы различной природы и при этом сами хорошо растворимы в полярных и неполярных растворителях, нетоксичны.

В работе изучены возможности ИЖ на основе имидазола в качестве динамических покрытий для разделения гидрофильных (аминокислоты и биогенные амины) и гидрофобных анализов (стероидных гормонов) в условиях капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) и мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ).

Исследовано влияние ИЖ  $C_{12}MImCl$  и  $C_{16}MImCl$  в качестве компонентов фонового электролита на миграционные характеристики анализов в КЭ. Показано, что введение указанных ИЖ в состав фонового электролита приводит к динамической модификации стенок кварцевого капилляра, в результате увеличивается эффективность при разделении основных анализов в условиях КЗЭ и селективность разделения в режиме МЭКХ. Установлено, что при концентрации  $C_{16}MImCl$  выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ), ИЖ выполняет роль псевдостационарной фазы, способствуя селективному разделению гидрофобных стероидных гормонов.

Выявлены возможности хиральных аминокислотных ИЖ  $[C_4MIm][L-Pro]$ ,  $[C_8MIm][L-Pro]$  и  $[C_{12}MIm][L-Pro]$  при разделении энантиомеров аминокислот и  $\beta$ -блокаторов в условиях капиллярного электрофореза.

Наибольшая эффективность ( $R_s=5.2$ ) при разделении энантиомеров аминокислот достигается в случае ИЖ  $[C_4MIm][L-Pro]$  с использованием принципа лигандного обмена.

Обнаружен синергетический эффект при одновременном введении сульфо- $\beta$ -циклодекстрина и хиральных ИЖ в фоновый электролит. В результате достигнуто разделение энантиомеров пропранолола и карведилола ( $R_s=0,8$  и  $R_s=1,6$  соответственно).

Работа выполнена при финансовой поддержки РФФИ, проект 14-03-00735-а и 16-03-00791-а. Выражаем благодарность Ресурсному образовательному центру по направлению химия Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.

## ПРИМЕНЕНИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛА В НЕВОДНОМ КАПИЛЛЯРНОМ ЭЛЕКТРОФЕРЕЗЕ

Колобова Е.А., Кравченко А.В., Карцова Л.А., Бессонова Е.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7/9,  
e-mail: ekatderyabina@mail.ru*

В последние годы отмечен активный интерес к применению неводных сред в капиллярном электрофорезе. Неводный капиллярный электрофорез (НВКЭ), основанный на применении в качестве фонового электролита растворов чистых органических растворителей или их смесей, обладает рядом преимуществ: возможность контроля селективности разделения, лучшая растворимость нейтральных и гидрофобных аналитов и низкие значения электрофоретических токов.

Изменение растворителя или природы электролитной добавки позволяет легко управлять селективностью разделения, зависящей от собственной электрофоретической подвижности аналитов, силы и направления электроосмотического потока.

Данная работа посвящена выявлению возможностей ионных жидкостей (ИЖ) на основе имидазола ( $C_6MimNTf_2$ ,  $C_6MimBF_4$ ,  $C_8MimBF_4$ ,  $C_{16}MimCl$ , 0-50 mM) в качестве модификаторов электрофоретических систем в условиях неводного капиллярного электрофореза для определения гидрофобных аналитов (стероидных гормонов и жирорастворимых витаминов), а также при on-line концентрировании (стэкинг с усилением поля, стэкинг с пробкой органического растворителя).

Работа выполнялась на системе капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ-105М» со спектрофотометрическим детектированием.

Изучено влияние состава фонового электролита (природа органического растворителя, значение pH, концентрация и природа буферных электролитов), длины алкильного радикала и вида аниона ИЖ, концентрации ИЖ на селективность разделения и эффективность при определении жирорастворимых витаминов и стероидных гормонов.

Показано, что увеличение концентраций ИЖ в составе фонового электролита приводило к постепенному ослаблению ЭОП, а затем к его обращению, что позволило достичь селективного разделения аналитов с одновременным участием  $C_8MimBF_4$  и  $C_{16}MimCl$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-00735-а и 16-03-00791-а. Выражаем благодарность Ресурсному образовательному центру по направлению химия Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.

## ДУГОВОЙ ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СИГАРЕТНОГО ТАБАКА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИЕЙ ПРОБ

**Кононов А.С., Савинов С.С., Дробышев А.И.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, e-mail: s.s.savinov@spbu.ru*

Курение табака занимает первое место в мире среди предотвратимых причин смертности, однако от 3,5 до 5,4 миллионов человек ежегодно умирают в результате проблем со здоровьем, вызванных курением. Большинство людей знает, какой урон здоровью наносит основные составляющие табака – никотин и смолы. Но помимо них в табаке содержатся и тяжелые металлы, которые при курении в виде аэрозольных частиц в составе табачного дыма непосредственно попадают в легкие, принося непоправимый вред здоровью. Поскольку табачный дым при курении непосредственно контактирует с легкими, указанные элементы легко проникают в организм человека. Таким образом, определение тяжелых металлов в сигаретном табаке является актуальной проблемой современной токсикологии.

Такие высокочувствительные и наиболее часто используемые методы как ААСА или АЭСА требуют пробоподготовки, включающей минерализацию образцов. При этом в литературе встречается большое число существенно различных (по продолжительности, используемым реагентам и оборудованию) способов проведения данной стадии. Целью данной работы является экспериментальное сравнение различных методик мокрой минерализации образцов табака, выбор наиболее предпочтительной из них и ее последующая оптимизация с целью определения в получаемых минерализатах тяжелых металлов и других элементов. Проведена идентификация примесного элементного состава табака, а также оценка содержания обнаруженных элементов. Для этих целей была использована методика дугового атомно-эмиссионного цифрового спектрографического анализа жидких проб, разработанная ранее в нашей лаборатории и успешно зарекомендовавшая себя в анализе биологических жидкостей.

Часть исследований была выполнена с использованием оборудования Ресурсного образовательного центра по направлению химия Санкт-Петербургского государственного университета.

## МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С ФОТОИОНИЗАЦИЕЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ – НОВЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ПРИРОДНОГО ЛИГНИНА

**Косяков Д.С.,<sup>а</sup> Ульяновский Н.В.,<sup>а</sup> Аникеенко Е.А.,<sup>а</sup> Горбова Н.С.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
163002, Архангельск, наб. Северной Двины, 17, e-mail: d.kosyakov@narfu.ru

<sup>б</sup>Институт экологических проблем Севера УрО РАН,  
163002, Архангельск, наб. Северной Двины, 23

Лигнин является вторым по распространенности биополимером в природе и рассматривается как перспективный источник широкого круга ценных ароматических соединений. Несмотря на это, структура лигнина до сих пор является предметом дискуссий.

Наиболее перспективным методом структурных исследований лигнина, лежащим в основе нового научного направления – лигномики, является масс-спектрометрия высокого разрешения, позволяющая исследовать наиболее сложные объекты, состоящие из сотен и тысяч компонентов.

В представленном исследовании обосновано применение метода фотоионизации при атмосферном давлении в режиме генерации отрицательных ионов для получения высококачественных масс-спектров препаратов лигнинов древесных растений. Изучен механизм фотоионизации биополимера, рассмотрено влияние на эффективность ионизации различных факторов (природа растворителя и допанта, скорость потока раствора образца, вводимого в источник ионов, температура и пр.). Показано, что наилучшие результаты достигаются с использованием ацетона как в качестве растворителя образца, так и допанта.

Проведен анализ получаемых масс-спектров на основе расчета элементных составов детектируемых олигомеров лигнина и их визуализации в координатах ван Кревелена.

Установлено, что применение масс-спектрометрии высокого разрешения с использованием орбитальной ионной ловушки в сочетании с фотоионизацией позволяет регистрировать в масс-спектре хвойного лигнина порядка двух тысяч пиков депротонированных молекул олигомеров, которые могут быть объединены в четыре основные группы: типичные олиголигнолы, структуры на основе гваяцилглицерина, лигноуглеводные комплексы и конденсированные полиароматические соединения, образующиеся в результате фрагментации макромолекул в источнике ионов.

## НОВЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИСАДКИ МОНОМЕТИЛАНИЛИНА В УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВАХ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

**Кузнецова О.Ю., Балак Г.М., Приваленко А.Н., Орешенков А.В.**

*25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России,  
121467, Москва, Молодогвардейская, 10, e-mail: 25gosniihim@mil.ru*

В настоящее время в качестве эффективной антидетонационной присадки к автомобильным бензинам (АБ) широко используется монометиланилин (ММА) (основное вещество – N-метиланилин). Запрет на его вовлечение в состав АБ экологического класса 5, с одной стороны, и невысокие чувствительность и селективность определения ММА известными газохроматографическими и тест-методами, с другой, обуславливают актуальность разработки альтернативных методов анализа.

Представленный в докладе новый экспресс-метод определения ММА в углеводородных топливах – автомобильном и авиационном бензине, дизельном топливе и топливе для реактивных двигателей – основан на использовании принципов тонкослойной хроматографии (ТСХ). Осуществление при этом отделения ММА как аналита от остальных компонентов пробы обуславливает высокую селективность его определения. Хроматографирование проводят восходящим потоком элюента состава гептан : ацетон (10 : 1) на пластине с сорбентом силикагель с размерами частиц от 60 до 1700 Å с флуоресцентным индикатором. Полученную хроматограмму проявляют в ультрафиолетовом свете с длиной волны 254 нм без или с предварительной обработкой пластины парами иода либо в видимом свете после обработки парами иода, раствором тетрахлор-1,4-бензохинона (хлоранила), перманганата калия и концентрированной серной кислотой. О присутствии ММА в топливе судят по наличию на хроматограмме имеющего окраску фиолетового цвета при наблюдении в ультрафиолетовом свете и коричневого/сиреневого цвета – при наблюдении в видимом свете пятна, значение величины  $R_f$  которого составляет  $0,38 \pm 0,05$ . Количественное определение содержания ММА в топливах проводят по градуировочному графику зависимости определяемых с использованием компьютерной программы GIMP 2.8 величин площади прямоугольных сегментов, в которые вписаны изображения пятен ММА, от концентрации ММА в градуировочных растворах, приготовляемых на основе не содержащих ММА образцов топлива. Минимальная определяемая концентрация ММА составляет от 0,001 до 0,005 % об. в зависимости от способа проявления хроматограмм. Сходимость результатов определения не превышает 10 % отн.

## ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В ВОДЕ И АЛЮМОСИЛИКАТНОМ РЕАГЕНТЕ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ МЕТОДОМ МЁССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Курчатов И.М.,<sup>а</sup> Лагунцов Н.И.,<sup>а</sup> Саломасов В.А.,<sup>а</sup> Феклистов Д.Ю.,<sup>б</sup> Филиппов В.П.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ОАО «Аквасервис», 115409, Москва, Каширское шоссе, 31, e-mail: [aquaserv@mail.ru](mailto:aquaserv@mail.ru)

<sup>б</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,  
115409, Москва, Каширское шоссе, 31, e-mail: [vladsalomasov@yandex.ru](mailto:vladsalomasov@yandex.ru)

На базе известного реагента АКФК создан новый алюмосиликатный реагент для очистки воды. Реагент синтезирован путем смешивания концентрата нефелина и концентрированной серной кислоты. Методом Мёссбауэровской спектроскопии определено валентное состояние железа в реагенте, воде и продуктах реакции после добавления реагента в загрязненную воду. На примере взаимодействия алюмосиликатного реагента с растворенным железом в водах артезианских скважин показано присутствие суперпарамагнитных наночастиц железа при температуре кипения жидкого азота. Анализ спектров реагента показывает, что железо находится в трехвалентном состоянии ( $\approx 86\%$ ) с  $IS=0.34\pm 0.02$  мм/с,  $QS=0.78\pm 0.02$  мм/с и  $QS=0.78\pm 0.02$  мм/с. До взаимодействия железо находилось в двухвалентном состоянии.

Работа сделана при поддержке Министерства образования и науки, соглашение 14.575.21.0086 от 20 октября 2014 года. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI57514X0086.

## ВОЗМОЖНОСТИ ОЦИФРОВКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ ПО ОТКЛИКАМ МАССИВА ПЬЕЗОСЕНСОРОВ

Кучменко Т.А.,<sup>а</sup> Порядина Д.А.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>*Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
396000 Воронеж, проспект Революции, 19*

<sup>б</sup>*Военная академия Ракетных войск стратегического назначения  
им. Петра Великого Министерства Обороны РФ,  
142210, Серпухов, Бригадная, 17, e-mail: sibilda1@yandex.ru, tak1907@mail.ru*

Неоднозначность интерпретации стандартных показателей качества пищевых систем приводит к необходимости поиска новой аналитической информации. Применение анализатора газов с искусственным интеллектом на основе химических сенсоров позволяет детально оценить состав газовой фазы над сложными пробами. Актуальной является задача установления корреляции стандартных показателей качества и аналитической информацией новых приборов. Цель работы: оценить возможность применения массива пьезосенсоров анализатора газов «МАГ-8» (РФ) для оцифровки стандартных показателей качества пищевых систем.

В работе применяли массив пьезосенсоров, настроенный на детектирование газов маркеров состояния пищевых объектов (деструкция, пороки хранения, сырья, нарушение технологии производства). Для модификации электродов пьезокварцевых резонаторов выбраны стандартные хроматографические фазы, специфические сорбенты, МУНТ.

В качестве объектов исследования выбраны пищевые продукты из животного (мясные изделия, молоко питьевое пастеризованное, рыба) и растительного сырья (ржанные и ржано-пшеничные хлебобулочные изделия, сахарные и пастильные кондитерские изделия).

Установлена корреляция аналитической информации массива сенсоров и стандартных показателей качества: влажность, кислотность молока, мясных и хлебобулочных изделий; количество азотосодержащих соединений, «специи» и «копченый» дескрипторы при дегустационной оценке мясных изделий, рыбы; выраженность запаха при дегустационной оценке, для кондитерских – содержание искусственных ароматизаторов; отрицательные дескрипторы «посторонний», «другой» при дегустации пороки сырья, нарушение технологии производства молока, мясных и хлебобулочных изделий. Разработаны общие принципы описания состояния и качества пищевых систем по результатам пьезокварцевого микровзвешивания паров в равновесной газовой фазе над ними с применением 8-ми разнохарактерных сенсоров.

## **СЕЛЕКТИВНОЕ ДЕЙСТВИЕ ОЛИГОПЕПТИДОВ ГЛИЦИНА НА ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ЭДТА**

**Лебедева Е.Л., Немчинова Д.А., Неудачина Л.К.**

*Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: ElenaLebedeva@urfu.ru*

Совместное определение ионов металлов в виде их комплексов методом капиллярного зонного электрофореза часто осложняется недостаточной селективностью разделения ионов из-за близких значений их размеров и зарядов. Один из способов решения этой проблемы – поиск новых комплексообразующих реагентов, селективных к ионам определённых металлов. Другой путь заключается в использовании дополнительных химических взаимодействий с компонентами пробы или фонового электролита, приводящих к изменению электрофоретических подвижностей ионов металлов, например, за счёт образования комплексов различной устойчивости или разной скорости реакций.

Так, ранее нами было показано, что комплексы некоторых тяжёлых металлов с ЭДТА можно разделить в присутствии диглицилглицина (ГГГ), однако механизм селективного действия трипептида остаётся неясным<sup>1</sup>. В настоящей работе при исследовании электрофоретического поведения комплексов Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II) и Pb(II) с ЭДТА установлено, что добавление ГГГ в капилляр в виде отдельной зоны приводит к уменьшению эффективных подвижностей комплексов в соответствии с устойчивостью комплекса соответствующего металла с ГГГ. Данный эффект проявляется сильнее, чем в случае добавления трипептида в состав пробы, что можно объяснить более эффективным взаимодействием ГГГ с разделяемыми ионами при их миграции через длинную зону реагента.

Исследование электрофоретического поведения тех же комплексов в присутствии циклодипептида глицина (2,5-дикетопиперазина) показало, что данный реагент, как и ГГГ, вызывает изменение эффективных подвижностей всех исследованных комплексов. Величина этого изменения зависит от природы металла и в целом оказывается меньше, чем при использовании ГГГ, что может быть связано с меньшей устойчивостью комплексов металлов с реагентом.

### ***Литература***

1. Неудачина Л.К., Лебедева Е.Л. *Аналитика и контроль*, 2014, **18**, 458.



## КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ОЛИГОПЕПТИДОВ ГЛИЦИНА

Лебедева Е.Л., Щукина Е.П., Неудачина Л.К.

*Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: ElenaLebedeva@urfu.ru*

Способность аминокислот и пептидов образовывать комплексы с ионами тяжёлых металлов широко используется для разделения различных органических веществ в методах капиллярного электрофореза. Нами было показано, что ди- и трипептид глицина могут служить эффективными комплекс-селекторами при разделении ионов тяжёлых металлов в виде их комплексов с ЭДТА<sup>1</sup>. В то же время механизм селективного действия реагента остаётся неясным. Можно предположить, что в разделение комплексов Ме-ЭДТА вносит вклад процесс комплексообразования ионов металлов с атомами азота пептидной цепи молекулы реагента.

Для выявления причин изменения электрофоретической подвижности комплексов Ме-ЭДТА в присутствии олигопептидов глицина необходимы сведения об устойчивости комплексов, образуемых реагентами с ионами разделяемых металлов. Имеющиеся в литературе сведения о кислотно-основных и комплексообразующих свойствах данных реагентов противоречивы и нуждаются в проверке.

Целью данной работы было исследование процессов ионизации 2,5-дикетопиперазина и диглицилглицина и взаимодействия данных реагентов с ионами Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Pb(II), Zn(II) и Cd(II) методом потенциометрического титрования при ионной силе раствора, равной 0,1 моль/дм<sup>3</sup> и температуре 25 °С. С использованием уравнения Гендерсона-Гассельбаха рассчитаны константы ионизации карбоксильных и аминогрупп реагентов. С помощью программы CLINP 2.1 рассчитаны общие константы устойчивости комплексов различного состава. Установлено, что для разных металлов в условиях анализа наиболее устойчивы комплексы состава 1:1 или 1:2 (металл:реагент), а также частично депротонированные комплексы. Рассчитаны условные константы устойчивости комплексов всех исследованных металлов и показано наличие корреляции между этими величинами и изменением электрофоретической подвижности комплексов Ме-ЭДТА в присутствии реагентов.

### **Литература**

1. Неудачина Л.К., Лебедева Е.Л. *Аналитика и контроль*, 2014, **18**, 458.

## **КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИМАТИНИБА В ПЛАЗМЕ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ ВЭЖХ**

**Леонов К.А.<sup>а</sup>, Хазанов В.А.<sup>б</sup>, Бакибаев А.А.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050,  
Томск, проспект Ленина, 43а, e-mail: leonov\_k90@mail.ru*

<sup>б</sup>*ООО «Ифар», 634021, Томск, Елизаровых, 79/4*

Иматиниб – один из лучших противоопухолевых препаратов, относящихся к классу таргетных цитостатиков, ингибиторов протеинкиназы и применяемых при лечении меланомы и миелолейоза<sup>1</sup>. Иматиниб входит в перечни ЖНВЛП и стратегически значимых лекарственных средств, импортозамещение которых должно быть налажено согласно федеральной программе «ФАРМА-2020». Для регистрации дженерика обязательным условием является проведение исследования биоэквивалентности, с помощью которого подтверждается эффективность и безопасность оригинальному препарату. Для такого исследования важнейшим этапом является разработка и валидация аналитической методики определения лекарственного средства в плазме крови, что и являлось целью данной работы<sup>2</sup>.

Количественное определение иматиниба в плазме крови проводили на хроматографе Милихром А-02 со спектрофотометрическим детектированием при 260 нм. Для извлечения иматиниба из биологической матрицы использовали метод жидкостно-жидкостной экстракции ацетонитрилом. С помощью динамического модифицирования подвижной фазы достигали улучшения чувствительности ранее известных методик определения иматиниба в плазме крови методом ВЭЖХ с УФ-детектированием. Для подтверждения пригодности проведена валидация разработанной методики согласно требованиям ICH Q2B «Валидация аналитических методик: методология» и требованиям «Руководства по экспертизе лекарственных средств. Том 1».

### ***Литература***

1. Медведев Ю.В., Шохин И.Е., Савченко А.Ю., Ярушок Т.А. *Разработка и регистрация лекарственных средств*, 2013, **1 (2)**, 74.
2. Шохин И.Е., Раменская Г.В., Медведев Ю.В., Ярушок Т.А., Шамаль Л.Л. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2013, **2**, 220.

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Кубрина Е.Д.

*Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: lis-dg@yandex.ru*

Рассмотрены вопросы метрологического обеспечения характеристики стандартных образцов (СО) состава чистых материалов с аттестацией по расчетно-экспериментальной процедуре, разработанных и выпущенных в Российской арбитражной лаборатории испытания материалов ядерной энергетики УрФУ. В последние годы в категории СО утвержденного типа изготовлены и внесены в Госреестр стандартный образец состава закиси-оксида урана - комплект СОУ Ч (ГСО 9559-2010), СО состава иридия - комплект СОИ-23 (ГСО 10284-2013), СО состава фторцирконата калия - комплект СО ФЦК (ГСО 10593-2015), СО состава графитового коллектора микропримесей - комплект СОГ-30. В образцах разных комплектов аттестована массовая доля от 7 до 39 элементов-примесей в диапазоне от  $1 \cdot 10^{-5}$  до  $1 \cdot 10^{-1}$  %. Реализуемая технология изготовления этих СО основана на введении соединений аттестуемых элементов в порошковые матрицы специальной очистки с последующей термообработкой, измельчением и гомогенизацией. Возможность расчета состава СО основана на установлении массовой доли аттестуемых элементов в реагентах-носителях и матричном материале. Для решения первой задачи разработаны, аттестованы в ФГУП УНИИМ и внесены в реестр гравиметрические, ИСП атомно-эмиссионные методики определения содержания аттестуемых элементов в исходных реактивах. Анализ основ выполнен либо по валидированным стандартизованным методикам, либо по оригинальным методикам с подтверждением правильности результатов измерений на эталоне ГВЭТ 196-1-2012. При анализе закиси-оксида урана особой чистоты проведенными исследованиями была доказана возможность снижения нижней границы определяемых содержаний (в 5-10 раз) ранее аттестованной в Росатоме ИСП - масс-спектральной (ИСП-МС) методики за счет оптимизации процедуры подготовки проб к измерениям. В связи с возможностью контроля широкого круга элементов, широким динамическим диапазоном и хорошей повторяемостью результатов аттестована ИСП-МС методика регистрации ионных токов 50 изотопов для оценивания однородности и стабильности материалов СО после их растворения или выщелачивания контролируемых компонентов.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В ХЛОРИДНЫХ СИСТЕМАХ СОДЕРЖАЩИХ ОКСИД АЛЮМИНИЯ

Лысенко М.В., Воинков А.Ю., Данилов Д.А., Карпов В.В.

*Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: e-mail:daniillinad@gmail.com*

Определение содержания кислорода в металлах и сплавах является во многом решённой задачей. Промышленно выпускаются анализаторы, обеспечивающие удовлетворительную точность для необходимых уровней концентраций. Более того, активно разрабатываются методики определения кислорода в оксидной керамике.

Большинство таких приборов основано на методе восстановительного плавления образца в разогретом графитовом тигле. Выделяющийся оксид углерода (II) выносится инертным газом из экстракционной печи и детектируется.

Проблему представляют оксиды склонные в условиях эксперимента к образованию летучих кислородосодержащих соединений. Например, оксид алюминия при карбо-термическом восстановлении образует легколетучие субоксиды, которые не успевают полностью преобразоваться в оксид углерода (II). Задача усложняется при переходе к хлоридным системам, таким как эквимольная смесь хлоридов калия и алюминия. Данная среда находит своё применение в технологиях рафинирования некоторых металлов и перспективных ядерных реакторах. Содержание кислорода в хлоралюминатном расплаве – одно из важнейших критериев правильного течения процесса.

Основными проблемами являются: относительно низкая температура возгонки хлоралюмината калия в сравнении с необходимой при анализе, образование на ряду с летучими субоксидами оксихлорида алюминия, коррозия анализатора при гидролизе хлорида алюминия на воздухе.

Ряд конструктивных изменений в печи высокотемпературной экстракции промышленной системы определения кислорода «Horiba EMGA-620» позволили получить правильные и воспроизводимые результаты при определении содержания кислорода (0,5-5 мас%) в эквимольной смеси хлоридов калия и алюминия. Известные количества кислорода вводились в виде оксида алюминия, как наиболее вероятной формой существования кислорода в технологических средах.

## ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В ТОРФЕ

**Мазняк Н.В.<sup>а</sup> Лосев В.Н.<sup>а</sup> Ситнер Е.Э.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Сибирский федеральный университет,  
660041, Красноярск, проспект Свободный, 79, e-mail: NMaznyak@sfu-kras.ru  
<sup>б</sup>ООО «КрасКип», 660100, Красноярск, Боткина, 61-5

Количественное определение золота в природных углеродсодержащих материалах (уголь, торф), являющихся сорбентами полифункционального действия и концентрирующими его с образованием месторождений, является сложной задачей.

Торф имеет сложный и многокомпонентный состав. Золото присутствует в органическом веществе главным образом в виде элементного и в виде хелатных и металлорганических соединений (до 95%), что создает определенные трудности при использовании классических схем кислотного вскрытия в открытых системах, а недостаточная чувствительность определения золота спектрометрическими методами и неравномерное распределение требует использования больших навесок или предварительного концентрирования.

В настоящей работе предложена методика электротермического атомно-абсорбционного определения золота в торфе (Подсосенское и Шадринское месторождение торфа, Красноярский край), включающая микроволновое вскрытие воздушно-сухой пробы торфа в смеси  $\text{HCl}:\text{HNO}_3$  (1:3),  $\text{HF}$ ,  $\text{NaCl}$  в микроволновой печи MARS 5 (CEM Corporation), определение золота с накоплением в графитовой печи с платформой Львова и Зеemanовской коррекцией фона (AAAnalyst 800, PerkinElmer) на линии 242,8 нм и при температуре атомизации - 2000°C.

Оценена устойчивость растворов золота в зависимости от времени, концентрации металла, кислотности, солевого фона и пр. Показано, что присутствие азотной кислоты до 10% в анализируемом растворе предотвращает восстановление  $\text{Au}$  (III) за счет реакции диспропорционирования и существенно не влияет на процессы испарения в печи.

Результаты определения золота в образцах торфа ( $0,19 \pm 0,05$  г/т) сопоставимы с данными нейтронно-активационного определения ( $0,18 \pm 0,10$  г/т), погрешность определения последнего для всего массива данных находится в пределах 50-100%.

Разработанная методика позволяет получать правильные и воспроизводимые результаты с пределом обнаружения золота на уровне 0.01 г/т.

## ОТДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, ХРОМА, НИКЕЛЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОКОЛИЧЕСТВ МЫШЬЯКА И СУРЬМЫ В ЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ

**Майорова А.В., Печищева Н.В., Белозерова А.А., Боярникова Н.Г.**

*Институт металлургии УрО РАН,  
620016, Екатеринбург, Амундсена, 101, e-mail: imeturoan@mail.ru*

Разработка простой и экспрессной методики одновременного определения мышьяка и сурьмы в легированной стали представляет собой актуальную задачу. Метод ИСП-АЭС позволяет определять эти примеси одновременно, однако существуют некоторые проблемы, вызванные их низкой концентрацией, небольшим числом и малой чувствительностью эмиссионных линий, а также существенным спектральным влиянием со стороны матрицы. Для разработки ИСП-АЭС методики их определения необходимо разделение аналитов и матрицы, одним из методов является осаждение матричных компонентов.

Цель настоящей работы - исследование процесса ингибирования соосаждения мышьяка и сурьмы при отделении макроколичеств хрома, железа и никеля в виде нерастворимых соединений.

Исследования проводили на модельных растворах, имитирующих по составу пробы легированных сталей, вскрытых смесью «царской водки» и фтороводородной кислоты и содержащих, кроме аналитов, макроколичества Cr, Ni, Fe.

Поскольку pH начала осаждения гидроксидов железа и хрома довольно низки (при исходной концентрации металлов 1 М, для  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  – 1.5,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  – 4.0), то мышьяк и сурьму невозможно отделить от матрицы даже при низких значениях pH по причине их соосаждения с гидроксидами матричных компонентов.

В работе исследовано влияние количества фтороводородной кислоты на ингибирование процесса соосаждения мышьяка и сурьмы. Установлено, что при соотношении «царская водка»: фтороводородная кислота не менее чем 1:1 и pH не более 3 удается ингибировать процесс соосаждения. Происходит разделение аналитов и матрицы, отделение железа и хрома достигает 100 %, никеля - 65 % от присутствующего изначально количества. Установлено, что остаточная концентрация никеля в растворе после его частичного отделения не мешает ИСП-АЭС определению мышьяка, сурьмы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 16-33-00317.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ АМОРФИЗУЮЩИХСЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu – Zr –Al

**Майорова А.В., Печищева Н.В., Шуняев К.Ю.**

*Институт металлургии УрО РАН,  
620016, Екатеринбург, Амундсена, 101, e-mail: k\_shun@mail.ru*

Впервые разработана экспрессная процедура, позволяющая методом атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой из одной навески определять с требуемой точностью основные компоненты сплавов Cu-Zr-Al в узком интервале массовых содержаний, соответствующих области объемной аморфизации. В ходе разработки методики оптимизированы операционные условия спектрометра, выбраны аналитические спектральные линии (Cu II 224.700 нм, Zr II 354.262 нм, Al I 308.215 нм), метод градуировки и способ пробоподготовки – растворение в смеси HNO<sub>3</sub> и HF с добавлением HCl.

С использованием разработанной процедуры было проанализировано четыре образца сплавов, синтезированных путем индукционной плавки в атмосфере очищенного гелия из металлов чистотой не менее 99.8 % масс. Содержание кислорода в образцах определено методом восстановительного плавления.

**Таблица 1.** Результаты анализа сплавов Cu-Zr-Al методом АЭС-ИСП (N=5).

Образец, ат %	Образец, масс. %	Найдено, масс%.				
		Cu	Zr	Al	O	Сумма
Cu <sub>49</sub> Zr <sub>49</sub> Al <sub>2</sub>	ЗашихтованоCu – 40.76; Zr – 58.50; Al – 0.704	40.75	58.29	0.698	0.026	99.76
Cu <sub>48</sub> Zr <sub>48</sub> Al <sub>4</sub>	ЗашихтованоCu – 40.46; Zr – 58.07; Al – 1.48	40.38	57.84	1.37	0.026	99.62
Cu <sub>47</sub> Zr <sub>47</sub> Al <sub>6</sub>	ЗашихтованоCu – 40.15; Zr – 57.64; Al – 2.18	39.86	57.55	2.22	0.032	99.66
Cu <sub>45</sub> Zr <sub>45</sub> Al <sub>10</sub>	ЗашихтованоCu – 39.45; Zr – 56.64; Al – 3.73	39.37	56.68	3.81	0.032	99.87

Результаты анализа удовлетворительно сходятся с зашихтованными содержаниями компонентов, сумма массовых содержаний отличается от 100 % не более чем на 0.5% масс.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 14-13-00676.

## СИНТЕЗ И ТЕРМОЭКЗОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА СОСТАВОВ (Li, Na):Me ДЛЯ КОНТРОЛЯ ДОЗ ЭЛЕКТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

**Мамытбеков Ж.К.,<sup>а,б</sup> Слесарев А.И.,<sup>а</sup> Кидибаев М.М.,<sup>б</sup> Циуфен Ши,<sup>в</sup> Ивановских К.В.,<sup>а</sup> Иванов В.Ю.,<sup>а</sup> Шульгин Б.В.,<sup>а</sup> Эгамбердиева А.А.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19

<sup>б</sup>Институт физико-технических проблем и материаловедения НАН КР, 720071,  
Кыргызстан, Бишкек, проспект Чуй, 265-а, e-mail: zzhayloo@gmail.com

<sup>в</sup>Тайюань технологический университет, Шаньси, Китай

Проблемы радиационной химии, требующие применения электронных пучков высоких энергий (до 10 МэВ) и высоких доз (более 1МГр), тесно связаны с поиском новых эффективных детекторных материалов. В настоящей работе такие материалы на основе кристаллов (Li, Na):Me предложены в качестве сенсорных датчиков для термоэкзоэлектронной (ТЭЭ) дозиметрии электронов ( $E = 10$  МэВ, дозы до 2 МГр и более).

Синтез монокристаллов (NaF:Li, Cu; LiF:0.3Cu и др.) проведен методом Киропулоса в платиновых тиглях на воздухе из реактивов высокой чистоты. Из них изготавливались сенсорные датчики в виде тонких пластинок размером 5x5 мм. Их облучали на ускорителе электронов с энергией 10 МэВ до доз 0.75-2.0 МГр. Измерение ТЭЭ образцов проводили на автоматизированном экзотермометрическом спектрометре в вакууме<sup>1</sup>.

Установлено, что для дозы электронного облучения 2 МГр основной пик ТЭЭ для LiF:0.3Cu расположен при 168-174 °С, а для NaF:Li, Cu при 350 °С (интенсивность основных пиков ТЭЭ 40 000 и 11 000 отн.ед. соответственно). Кривые ТЭЭ образцов приведены на рис.1 и рис.2.

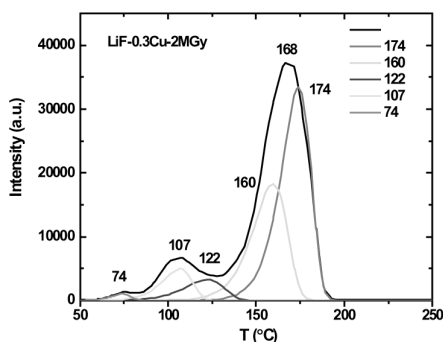


Рис.1. ТЭЭ для кристаллов LiF:0.3Cu

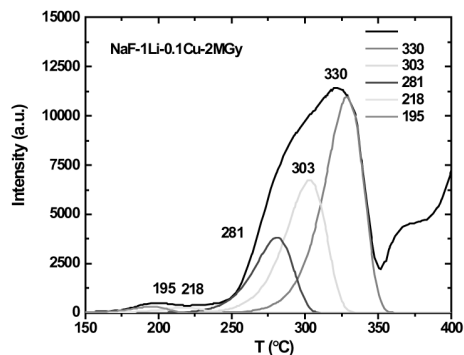


Рис.2. ТЭЭ для кристаллов NaF:1Li, 0,1Cu

Состав LiF:0.3Cu, как более чувствительный, предложен в качестве нового сенсорного датчика для ТЭЭ дозиметрии электронного излучения.

### Литература

1. Кортв В.С., Исаков Г.В., Слесарев А.И. и др. // Дефектоскопия. 1996. №1. С.50-59.



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ МОЛИБДЕНОВЫХ СПЛАВАХ С ОТДЕЛЕНИЕМ ОСНОВЫ ПРОБЫ

Мансурова Е.Р., Волченкова В.А., Григорович К.В.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119334, Москва,  
Ленинский проспект, 49, e-mail: katrina.ssh@gmail.com*

Применение атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) для определения примесей в молибдене и его сплавах связано с все более широким применением молибденовых сплавов в стратегических отраслях промышленности.

Прямой анализ многих сложных веществ затруднен или не возможен вследствие неоднородного распределения компонентов в образце, недостаточной чувствительности методов, мешающего матричного эффекта или отсутствия стандартных образцов состава для построения градуировочных графиков. Избежать этих трудностей позволяют использование разделения и концентрирования.

В настоящее время возникает необходимость определения в молибдене и его соединениях низких концентраций элементов-примесей (от  $10^{-3}\%$  по массе и ниже). Непосредственное количественное определение столь малых концентраций в большинстве случаев достаточно сложная процедура. Поэтому для анализа данных объектов обычно используют предварительное отделение аналитов от матрицы.

В данной работе был проведен ряд экспериментов с ионообменными смолами, на основе которых осуществляется выбор условий проведения отделения матричных элементов и дальнейшее определение примесей в молибденовых сплавах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Для снижения пределов обнаружения примесей и уменьшения матричных влияний при анализе методом АЭС-ИСП в сплавах на основе молибдена предложен метод отделения основы пробы с концентрированием примесей на катионите марки Lewatit S 108.

Разработана методика количественного ИСП-АЭС анализа молибденовых сплавов с отделением основы пробы и концентрированием примесей на катионите, позволяющая определить примеси с пределами обнаружения  $n \cdot 10^{-5}$ - $n \cdot 10^{-6}$  % масс., что на 1-2 порядка ниже, чем при прямом методе определения. Правильность разрабатываемой методики определения химического состава молибденовых сплавов подтверждена методом «введено-найдено».

## ТЕСТ-СИСТЕМА НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА ДЛЯ ОЦЕНКИ БИОТИОЛОВ

**Маркина М.Г., Стожко Н.Ю., Брайнина Х.З.**

*Уральский государственный экономический университет,  
620144, Екатеринбург, 8 Марта, 62, e-mail: M.G.Markina@gmail.com*

Биологические аминотиолы (например, цистеин, глутатион, гомоцистеин) – важные физиологические компоненты тканей и жидкостей животных и человека. Они играют ключевую роль в поддержании окислительно-восстановительного гомеостаза в биологических системах благодаря существованию равновесия свободных тиолов и их окисленных форм.

В современном мире растет потребность в экспрессных средствах анализа вне лаборатории. Существующие методы определения биотиолов, как правило, требуют лабораторных условий проведения анализа, квалифицированного персонала. Поэтому несомненный интерес представляет разработка тест-методов анализа биотиолов.

Предложен чувствительный, селективный и экономичный тест-метод на основе наночастиц золота, позволяющий оценивать содержание тиолов в коже без нарушения её целостности. Тест-система представляет собой мембранный фильтр круглой формы из ацетата целлюлозы, пропитанный красным золем золота. Эксперименты по выбору оптимальных параметров методики проводили с применением раствора, моделирующего в первом приближении состав кожи человека (модельный раствор). Глутатион выбран в качестве модельного биотиола.

В результате контакта тест-системы с каплей модельного раствора происходит агрегация наночастиц золота, сопровождающаяся контрастным цветовым переходом из красного в синий. Регистрацию и оценку цветовых изменений тест-системы производили с помощью цифрового фотоаппарата и автоматической программы анализа цвета. Аналитическим сигналом служит отношение яркости синего канала фотоизображения тест-системы к красному в единицах цветности RGB. Диапазон линейности для глутатиона составил  $8 \cdot 10^{-6}$  –  $7,5 \cdot 10^{-5}$  М, предел обнаружения -  $6 \cdot 10^{-6}$  М. Показатель воспроизводимости не превышает 15%.

Оценку содержания тиолов в коже человека проводили методом добавок. Полученные результаты хорошо согласуются с физиологическим содержанием тиолов в коже.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, проект 1458.

## СОРБЦИОННЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЕТАРИЛФОРМАЗАНАМИ

Маслакова Т.И., Первова И.Г., Желновач А.В., Маслаков П.А.

*Уральский государственный лесотехнический университет,  
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, e-mail: maslakovati@gmail.com*

В настоящее время особое внимание уделяется синтезу доступных целлюлосодержащих сорбентов, функциональные группировки которых способны удерживать импрегнированный органический реагент на поверхности носителя, не мешая при этом визуальному определению содержания ионов металлов.

В докладе систематизированы данные по изучению строения и сорбционных свойств твердофазных реагентов на основе предварительно модифицированной пиримидинил- и бензазолилформазаминами технической целлюлозы, полученной из шелухи риса и композиции из шелухи риса и соломы овса. Показано, что модификация целлюлосодержащих матриц формазаминами группировками приводит как к изменению состава и строения твердофазного носителя, так и способствует реализации определенной формы иммобилизованного реагента, отвечающей принципу минимального удовлетворения координационных требований иона металла. Анализ данных квантово-химических расчетов и ИК-спектров показал, что в «закреплении» формазамина на поверхности участвуют стерически доступные гидроксигруппы макромолекул целлюлозы, причем адсорбция проходит эффективнее при использовании *o*-карбоксизамещенных формазамина.

При изучении сорбционно-аналитических характеристик новых сорбентов отмечено, что максимальная степень извлечения ионов Co(II), Ni(II), Cu(II), Hg(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II) и Pb(II) зависит от характера гетероцикла иммобилизованного формазамина и увеличивается в ряду: бензтиазолил-< пиримидинил-< бензилбензимидазолилфрагмента.

Кроме того извлечение металлов из водных растворов сопровождается изменением окраски целлюлосодержащего сорбента, что позволило разработать оптимальные условия твердофазно-спектрофотометрического и визуально-тестового определения содержания ионов токсичных металлов с пределом обнаружения 0,1 мг/см<sup>3</sup>. Метрологические характеристики полученных тест-систем свидетельствуют об их незаменимости при контроле объектов окружающей среды при чрезвычайных экологических и иных ситуациях.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПИРИДИНА В ВОДЕ МЕТОДОМ ВЭЖХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ НА УГОЛЬНО- ФТОРОПЛАСТОВЫХ СОРБЕНТАХ

Медведев Е.И., Родинков О.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, 198504,  
Санкт-Петербург, Университетский проспект, 26, e-mail: evgenymedvedev@mail.ru*

Разработка новых, надёжных и экономически целесообразных методик определения загрязнителей окружающей среды в современной аналитической химии принимает всё большую значимость. Связано это в первую очередь с развитием промышленности и влиянием этого процесса на организм человека.

Пиридин, используемый в фармацевтической, пищевой и химической промышленности, является токсичным веществом, способным поражать нервную систему человека. Поэтому его определение является актуальной задачей.

Нами предложена схема определения пиридина в воде с предварительным концентрированием на поверхностно-слойных<sup>1</sup> угольно-фторопластовых сорбентах. Нами установлено, что колонка из нержавеющей стали 50x3 мм, заполненная 160 мг композиционного сорбента, состоящего из 20% активного угля марки ФАС (фракция < 0,056 мм) на политетрафторэтилене (фракция 0,25-0,3 мм), обеспечивает более чем 95%-е извлечение пиридина из 59,5 мл воды. Скорость пропускания водного раствора через сорбционную колонку составляла 5 мл/мин. Количественную десорбцию пиридина проводили в 0,8 мл ацетонитрила. Дальнейшее количественное определение проводили на жидкостном хроматографе Shimadzu LC20 Prominence: колонка 150x4,6 мм Discovery C18, размер частиц 5 мкм, состав элюента - ацетонитрил: 0,1%-ная уксусная кислота=66:34, расход элюента – 0,5 мл/мин,  $\lambda$  - 254 нм, температура колонки - 40°C. Время удерживания пиридина составляло 2,141 мин.

Таким образом, предложенная схема анализа позволяет проводить экспрессное ВЭЖХ определение пиридина на уровне ПДК. Время одного определения – не более 20 минут. При серийных анализах возможно проводить параллельное концентрирование с использованием нескольких сорбционных колонок, что дополнительно снижает время анализа.

### **Литература**

1. Rodinkov O.V., Bugaichenko A.S., Vlasov A.Yu. Talanta 119 (2014) 2012 417-411.

**НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ КАК МОДИФИКАТОРЫ  
ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ РАЗРАБОТКЕ НОВЫХ  
МОНОАМИНОКСИДАЗНЫХ БИОСЕНСОРОВ:  
ПОДХОДЫ К ПОВЫШЕНИЮ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИДЕПРЕССАНТОВ**

**Медянцева Э.П., Брусницын Д.И., Варламова Р.М., Будников Г.К.**

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

Амперометрические биосенсоры 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.

Применение наноструктурированных материалов для модификации поверхности электродов в биосенсорах - одна из тенденций развития биосенсорных технологий. Такой подход позволяет изменять сорбционные свойства, электропроводность, повысить эффективность генерации электрохимического сигнала за счет свойств наночастиц. В результате скрининга наноструктурированных материалов (углеродные наноматериалы - одностенные и многостенные углеродные нанотрубки, оксид графена, восстановленный оксид графена и наночастицы металлов – Au, Ag, Cu, Ni) и их различных сочетаний, оценки морфологии поверхности электродов методами микроскопии, сопротивления переноса электрона наноструктурированными материалами на поверхности электродов спектроскопией электрохимического импеданса выявлены условия, позволяющие обосновать изменение аналитического сигнала, определить факторы, влияющие на операционные характеристики, предложить подходы для изменения чувствительности определения антидепрессантов (АД) путем выбора соответствующих наномодификаторов в разных сочетаниях при разработке новых моноаминоксидазных (МАО) биосенсоров.

Выявлены наномодификаторы, позволяющие изменить свойства МАО-биосенсоров для определения АД: увеличить диапазон рабочих концентраций и коэффициент корреляции зависимости между величиной аналитического сигнала и концентрацией АД, улучшить коэффициент чувствительности, снизить нижнюю границу определяемых содержаний до уровня 0.1 – 1 нМ. Предложены методики определения АД как в составе лекарственных препаратов, так и в искусственной и натуральной моче амперометрическими МАО-биосенсорами, в том числе, в присутствии лекарственных веществ другого терапевтического действия.

## МЕТОД КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ С СУЛЬФИДПРОВОДЯЩЕЙ МЕМБРАНОЙ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СУЛЬФИДОВ СЕРЕБРА И КАДМИЯ

**Михайличенко Т.В., Кошелева Е.В., Ушакова Ю.Н., Пентин М.А., Калинина Л.А.**

*Вятский государственный университет,  
610000, Киров, Московская, 36, e-mail: lab230@rambler.ru*

В настоящей работе рассмотрена возможность получения полупроводниковых сульфидов кадмия и серебра с заданным составом и исследование их нестехиометрии. Для исследований использовали комбинированный метод, включающий собственно кулонометрическое титрование<sup>1</sup>, метод ЭДС на базе твердоэлектродных систем с сульфид-ионной проводимостью и кондуктометрический контроль сопротивления образца.

Эксперимент проводили как в направлении ввода серы в нестехиометрические сульфиды, так и в направлении вывода серы. В качестве сульфидпроводящей мембраны использовали электролит в системе  $\text{CaS} - \text{Y}_2\text{S}_3$  с практически униполярной сульфид-ионной проводимостью<sup>2</sup>. В качестве электрода - донора при введении серы использовали  $\text{PbS}$  с добавкой 1-2 вес. % серы, в случае выведения серы в качестве второго электрода использовали  $\text{PbS}$  с добавкой 1-2 вес. % свинца. Варьировали напряжение на ячейке и температуру эксперимента для получения максимального выхода по току 98-100 % во избежание поляризации электродов. Полученные интегральные и дифференциальные кривые кулонометрического титрования позволили оценить симметрию и ширину области гомогенности при температурах 720-770 К. Полученные данные подтвердили наличие односторонней области гомогенности  $\text{Ag}_{2-6}\text{S}$  с дефицитом серебра<sup>3</sup>. Сульфид кадмия является двусторонней дальтоновской фазой. Рассчитанная по методу гетерогенных равновесий оценочная ширина области гомогенности имеет тот же порядок величины, что и полученная в результате проведенного кулонометрического титрования.

### **Литература**

1. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
2. Калинина Л.А., Широкова Г.И., Мурин И.В., Ушакова Ю.Н., Фоминых Е.Г. // ЖПХ. 2000. Т. 73. Вып. 8. С. 1324.
3. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ . М.: Наука, 1975. 195 с.

## НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ N-2-СУЛЬФОЭТИЛХИТОЗАНА

Неудачина Л.К., Петрова Ю.С.

*Уральский федеральный университет, Екатеринбург,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: Ludmila.Neudachina@urfu.ru*

Для решения проблемы определения микроколичеств ионов металлов в различных объектах широко применяется разделение и концентрирование с использованием комплексообразующих сорбентов. Важным требованием, предъявляемым к таким материалам, является высокая селективность.

Нами выявлены основные закономерности, характеризующие влияние различных факторов на селективность сорбции ионов металлов материалами на основе сшитого глутаровым альдегидом N-2-сульфоэтилхитозана. Данные сорбенты позволяют избирательно извлекать ионы меди (II) и серебра (I) из растворов сложного состава. Основным фактором, влияющим на селективность сорбции, является степень сульфозилирования хитозана: с ее увеличением в значительной степени возрастает селективность сорбции серебра (I) по сравнению с медью (II). На примере материала со степенью модифицирования 0.5 показано, что повысить селективность извлечения серебра (I) также позволяет увеличение степени сшивки сорбента глутаровым альдегидом. Получены результаты исследования сорбции ионов металлов материалами на основе N-2-сульфоэтилхитозана при их индивидуальном и совместном присутствии в растворе. Сравнение этих результатов показывает, что ионы металлов оказывают взаимное влияние друг на друга при их относительно высоких исходных концентрациях. В частности, на основании анализа изотерм сорбции установлено, что сорбция ионов металлов ряда Ирвинга-Вильямса в значительной степени подавляется медью (II) и серебром (I).

Для описания сорбции в статических условиях использованы известные математические модели (Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона и др.), в том числе их модифицированные и расширенные формы<sup>1</sup>, учитывающие взаимное влияние ионов металлов. Для описания динамики сорбции применялись модели Адамса-Бохарда, Юна-Нельсона и Томаса, позволяющие определить емкость колонки, константы скорости и т.д.

### **Литература**

1. Fouladgar M., Beheshti M., Sabzyan H. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, **211**, 1060.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-00110 мол\_а.

## ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ЭКСТРАКТОВ ЧЕРНОПЛОДНОЙ РЯБИНЫ

**Никитченко Н.В., Платонов И.А., Мазницына Е.А., Павлова Л.В.**

*Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С. П. Королёва (национальный исследовательский университет), 443086, Самара, Московское шоссе, 34, e-mail: navinita@mail.ru*

Анализ растительных объектов представляет интерес как с точки зрения изучения их химического состава, так и для установления фармакологического действия, стандартизации сырья, расширения сырьевой базы лекарственных растений, используемых в медицинской практике.

В последние годы все больше внимания уделяется изучению плодовых и ягодных растений. Использование новейших методов исследований и современной аппаратной базы позволили значительно изменить взгляды на ценность не только новых, но и давно известных плодовых и ягодных растений.

В настоящей работе проведены исследования по изучению состава черноплодной рябины, ценность которой заключается в способности нормализовать артериальное давление, снижать уровень холестерина в крови, обеспечивать физиологическую потребность организма в витаминах, аминокислотах, антиоксидантах.

Методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель-105 М» («Люмэкс», г. Санкт-Петербург) определено содержание органических кислот в экстрактах рябины, полученных традиционными способами и с использованием субкритической воды. С помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ «Azura», «Knauer» (Германия)) проведен анализ этих же экстрактов на содержание фенольных соединений.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания на выполнение работ, проект 608.



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТОЧНИКА ПРОИСХОЖДЕНИЯ БУТИЛИРОВАННОЙ ВОДЫ ПО СОДЕРЖАНИЮ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Никулина В.Е., Данилов Д.А., Данилова Д.А., Белявцева А.М.

*Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail:daniiliinad@gmail.com*

Обширная группа летучих органических соединений (ЛОС) в концентрациях на уровне нескольких нанogramм в литре всегда присутствует в окружающих нас водах. Ароматические, хлорорганические соединения, алканы поступают в воду из различных источников и участвуют в сложных процессах превращения.

Соотношение концентраций ЛОС и их общее содержание может нести информацию о происхождении объекта и о процессах, происходящих в нем. Причем, как показали исследования, применение различных систем очистки вод снижает общее содержание ЛОС, но слабо влияет на характерный профиль соотношения содержаний.

Это делает возможным применение метода кластерного анализа для классификации источников происхождения различных вод и дальнейшее отнесение бутилированной воды к одному из них.

Для определения концентрации ЛОС в водах применили метод выдувания и улавливания. Концентрирование осуществляли на сорбционных трубках AirToxic, рабочим газом служил доочищенный азот. Анализ выполняли на газовом хроматографе с масс-спектрометром Clarus 600, оснащённом приставкой для термодесорбции TurboMatrix 300. Установлены оптимальные режимы работы для всех стадий. Подобраны конструкционные материалы системы концентрирования.

Результаты кластерного анализа надёжно объединили в схожие группы пробы родниковых, речных городских, речных, водопроводных вод. Проанализированы бутилированные воды ряда производителей, каждую из которых удалось отнести к той или иной группе.

Таким образом, данный подход может быть использован для определения источника происхождения бутилированной воды даже с учетом применения производителем различных систем доочистки.

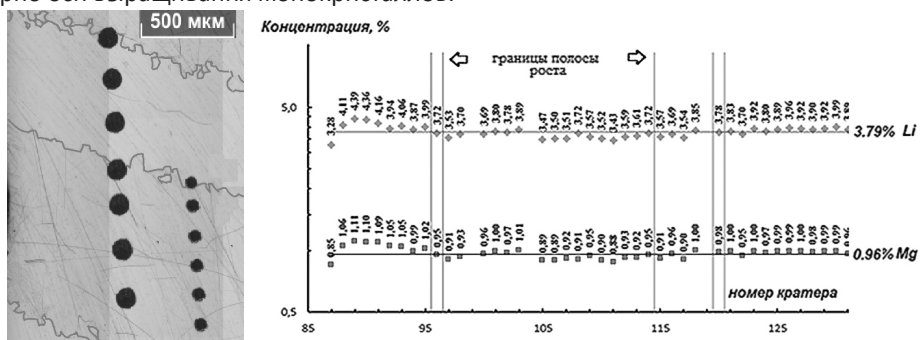
## ЛОКАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3$ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ЛАЗЕРНЫМ ПРОБООТБОРОМ

Новиков А.И., Дрогобужская С.В.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН,  
184209, Анатиты, Академгородок, 26а, e-mail: drogo\_sv@chemy.kolasc.net.ru*

Создание функциональных материалов на основе легированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  диктует необходимость их локального анализа с целью оценки распределения элементов в кристалле. Анализ проводили на масс-спектрометре ELAN 9000 DRC-e, испарение образцов - Nd:YAG лазером (266 нм) на UP-266 MACRO (New Wave Research). Ввиду отсутствия соответствующих стандартных образцов, в качестве образца сравнения использовали  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного состава (48,60 %  $\text{Li}_2\text{O}$ ; 51,4 %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).

Изучены кристаллы  $\text{LiNbO}_3$ : Er (2,77%),  $\text{LiNbO}_3$ : Mg (от 0,65 до 1,0 %) и  $\text{LiNbO}_3$ :B. Распределение «собственных» и легирующих элементов оценивали вдоль и перпендикулярно оси выращивания монокристаллов.



**Рисунок 1.** Фрагмент кристалла  $\text{LiNbO}_3$ :Mg с кратерами и зонами роста, изменение концентрации лития и магния вдоль оси роста кристалла (фрагмент).

Сегнетоэлектрические кристаллы имеют сложную структуру, поэтому метод применен при изучении распределения элементов в зонах роста и на их границах: полученные вариации концентрации эрбия, магния, а также лития и ниобия могут быть объяснены формированием в кристалле, так называемых, полос роста от центра к периферии кристалла. Изучение распределений элементов в долевом и поперечном направлении позволило получить сведения об изменении концентрации легирующего и собственных элементов на границах, вдоль и поперек полос роста в кристаллах ниобата лития, легированных эрбием и магнием, а также распределение легирующего и примесных элементов в кристалле ниобата лития, легированного бором.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРОТИНОИДОВ И ХЛОРОФИЛЛОВ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

**Овчинников Д.В., Боголицын К.Г., Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Фалёв Д.И.**

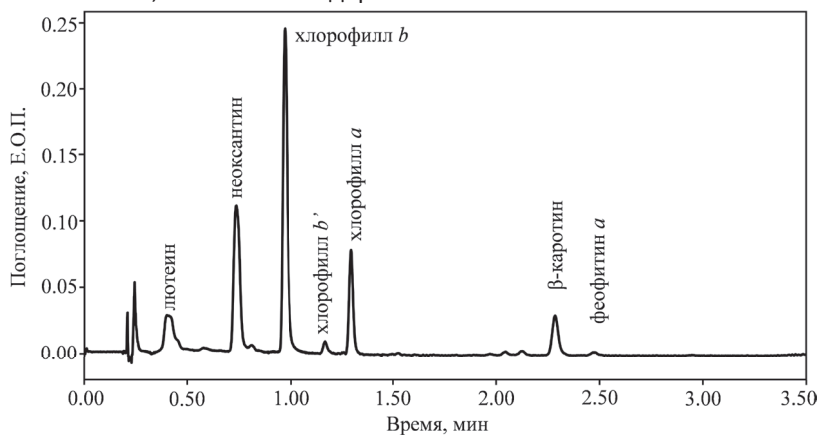
*Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, 163002, Архангельск, наб. Северной Двины, 17, e-mail: ovchinniko-deni@yandex.ru*

Каротиноиды и хлорофиллы – растительные пигменты, широко распространенные в природе и обладающие биологической активностью. Для их определения наиболее часто используется метод жидкостной хроматографии, недостаток которого – большая продолжительность анализа. Альтернативой может являться метод сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ).

Цель исследования – разработка подходов для определения растительных пигментов методом СФХ.

Для разделения использовались как классические октадецильные сорбенты, так и сорбенты с привитыми пентафторфенильными и С30-группировками. Подбор условий осуществлялся путём варьирования состава подвижной фазы, температуры и давления. Наилучшие результаты демонстрирует сорбент Ассисоре С30: разделение осуществлено менее чем за три минуты.

Применимость разработанных подходов показана на примере анализа экстрактов растительных объектов, в том числе водорослей.



**Рисунок 1.** Хроматограмма экстракта крапивы двудомной на колонке Ассисоре С30.

Научно-исследовательская работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ, 4.1288.2014/К. Работа выполнена в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № 14.594.21.0004).

## **ХРОМОГЕННЫЕ КРЕМНЕЗЕМНЫЕ ИНДИКАТОРЫ И РЕАГЕНТНЫЕ ТЕСТ-СРЕДСТВА НА ИХ ОСНОВЕ**

**Островская В.М.,<sup>а,б</sup> Прокопенко О.А.,<sup>а</sup> Щепилов Д.О.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России»,  
121467, Москва, Молодогвардейская, 10, e-mail: ostr@igic.ras.ru

<sup>б</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 31

Индикаторные трубки (ИТ) являются распространенными тест-средствами в анализе. При изготовлении ИТ ранее использовали в качестве наполнителя твердофазные сорбенты, импрегнированные индикаторами. Ограничением для ИТ являлось то, что при концентрировании аналита и его продукта с индикатором сорбционное закрепление не обеспечивало полного удержания реагентов на сорбенте; достигаемый предел обнаружения ( $c_{\text{мин}}$ ) металла, например, колебался при режиме «пропускание» в области 0.06–0.6 мг/л, а в режиме «опускание» почти на порядок больше, что не всегда достигало заданного уровня предельно-допустимой концентрации.

С целью уменьшения  $c_{\text{мин}}$  и повышения селективности в настоящей работе созданы новые модификации ИТ. Проведена ковалентная иммобилизация полидентатных хромогенных реагентов из групп формазанов, гидразонов, азосоединений на диасорбы<sup>1</sup>, а также синтез хромогенных диасорбов с функциональными группами, в качестве индикаторов-наполнителей для ИТ и реагентных индикаторных усеченных конусов (РИУК)<sup>2</sup>. Такого типа диасорб обеспечивал прочное удержание привитого реагента и продукта его с аналитом при пропускании пробы. Были определены условия анализа (объем и скорость прохождения пробы в диапазоне 0.0002–20 мл/мин через ИТ в зависимости от размера зерен наполнителя и формы ИТ) с помощью перистальтического мининасоса (с регулированием скорости 0.1 об/мин при помощи пульта управления). Это позволило достигнуть значения  $c_{\text{мин}}$  на уровне 0.0005 мг/л. Для режима «опускание» применение РИУК по чувствительности и скорости эффективней по сравнению с ИТ. С использованием ИТ и РИУК проведено определение ряда веществ.

### ***Литература***

1. Островская В.М., Прокопенко О.А., Уткин А.С. Патент 2521368 РФ, 2014.
2. Островская В.М. Патент 2552294 РФ, 2015.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХЛОРИДА КОБАЛЬТА (II) В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХОЛЕСТЕРИНА В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Охохонин А.В., Матерн А.И., Козицина А.Н.

*Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: a.v.ohohonin@urfu.ru*

Холестерин является важнейшим элементом клеточных мембран высших животных и человека, обеспечивающим их эластичность, устойчивость и проницаемость. Однако, повышенный уровень холестерина ведет к риску ишемического заболевания сердца, церебрального тромбоза и атеросклероза. Таким образом содержание холестерина в сыворотке крови является важнейшим параметром в диагностике и предотвращении этих заболеваний. Среди известных аналитических методик биосенсорные электрохимические методы определения холестерина отличаются высокой чувствительностью и малым временем отклика. Селективность в большинстве биосенсоров обеспечивается ферментами, которые склонны к денатурации и отличаются высокой стоимостью. Альтернативой служат бесферментные электрохимические методы определения холестерина с применением в качестве чувствительного элемента электрокатализатора.

В данной работе предложен бесферментный электрохимический метод определения содержания свободного холестерина с использованием хлорида кобальта (II) в качестве катализатора электрохимического окисления холестерина с генерацией амперометрического аналитического сигнала в среде ацетонитрила.

Аналитическим сигналом служил прирост анодного тока на платиновый дисковый электрод, регистрируемый методом анодной вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала и возникающий после добавления раствора холестерина в рабочий раствор, содержащий 0,1 M LiClO<sub>4</sub> (индифферентный электролит) и 25 mM CoCl<sub>2</sub> (электрокатализатор). Было установлено, что CoCl<sub>2</sub> по отношению к холестерину выступает как катализатор окисления и подчиняется ферментативной кинетике. При этом каталитическая эффективность CoCl<sub>2</sub> сопоставима с эффективностью фермента холестериноксидазы. Область линейности градуировочного графика «ток-концентрация холестерина» составляет 25-200 мкМ (R<sup>2</sup>=0.971) с пределом обнаружения 2 мкМ.

Предложенный метод является основой для разработки методики селективного бесферментного определения свободного и эстерифицированного холестерина в сыворотке крови с использованием полимеров с молекулярными отпечатками.

## НОВЫЙ ПОДХОД К ОЦЕНКЕ АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ НА МОДЕЛИ 2,2-ДИФЕНИЛ-1-ПИКРИЛГИДРАЗИЛА

Петров А.С., Вежливцев Е.А., Матерн А.И., Иванова А.В.

Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail:  
petrov333@bk.ru

Состояние окружающей среды, различные заболевания и потребляемая пища оказывают существенное влияние на биологическое генерирование свободных радикалов (СР). Высокая реакционная способность СР приводит в физиологических условиях к ускорению процессов окисления, разрушающих молекулярную основу клетки, и вызывает в результате многочисленные патологические состояния.

Вещества, обладающие антирадикальной активностью (АРА) играют ведущую роль в системе защиты организма от СР благодаря своей способности связывать содержащиеся неспаренные электроны частицы с образованием неактивных или менее активных радикалов.

Общие недостатки известных способов определения АРА выражаются в том, что результаты измерений имеют относительный характер и выражаются в сравнении показателей исследуемого образца с эталонным образцом.

Сущность заявляемого способа заключается в измерении количества парамагнитных частиц до и после протекания химической реакции вещества обладающего АРА со стабильным радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил (ДФПГ)<sup>1</sup>. В качестве веществ с АРА были взяты соединения природного происхождения такие как: аскорбиновая кислота, кофейная кислота, цистеин, глутатион,  $\alpha$ -токоферол, мочевиная кислота и ряд фенольных соединений.

В результате проведенных исследований была установлена стехиометрия реакций модельных веществ с ДФПГ. Полученные результаты коррелируют с литературными данными<sup>2</sup>. Предложенный метод позволяет установить количественное содержание веществ с АРА и возможные механизмы их взаимодействия с парамагнитным центром ДФПГ.

### **Литература**

1. Иванова А.В., Петров А.С., Вежливцев Е.А., Матерн А.И. Заявка на изобретение № 2015157391 Дата приоритета: 31.12.2015.
2. Sanna D. et al. Determination of Free Radical Scavenging Activity of Plant Extracts Through DPPH Assay: An EPR and UV-Vis Study // Food Anal. Methods. 2012. Vol. 5. P. 759–766.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМИ АМИНОПОЛИМЕРАМИ

**Петрова Ю.С.,<sup>а</sup> Алифханова Л.М.к.,<sup>а</sup> Неудачина Л.К.,<sup>а</sup> Пестов А.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург,  
620002, Мира, 19, e-mail: [j.s.petrova@urfu.ru](mailto:j.s.petrova@urfu.ru)

<sup>б</sup>Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22

При определении ионов металлов во многих случаях необходимой стадией анализа является их предварительное разделение и концентрирование с использованием комплексообразующих сорбентов. Значительно упростить стадию пробоподготовки позволяет применение высокоселективных материалов. Существенное влияние на селективность сорбции может оказывать полимерная матрица сорбента. Ранее<sup>1</sup> показано, что сульфоэтилирование хитозана позволяет получить сорбент, селективный к меди(II) и серебру(I). В качестве матрицы для синтеза сульфоэтилированных аминополимеров в настоящей работе нами использовался полиаминостирол.

Установлено, что объекты исследования – сульфоэтилированные полиаминостиролы обладают большим количеством способных к комплексообразованию аминогрупп. Так, для сульфоэтилированных полиаминостирола (СЭПАСТ) и хитозана (СЭХ) со степенями модифицирования 0.5 значения статической обменной емкости по гидроксид-ионам составляют 2.60 и 1.87<sup>1</sup> ммоль/г, соответственно. Зависимости сорбции ионов металлов СЭПАСТ имеют вид, аналогичный зависимостям, полученным для СЭХ<sup>1</sup>. Исследуемые сорбенты также селективно извлекают ионы серебра(I) и меди(II) из растворов сложного состава. В случае СЭПАСТ также сохраняется характерная для сорбентов на основе N-2-сульфоэтилхитозана закономерность увеличения селективности сорбции ионов серебра(I) по сравнению медью(II) с увеличением степени замещения атомов водорода аминогрупп сорбентов. При этом коэффициенты селективности  $K_{Ag/Cu}$  для СЭПАСТ принимают большие значения, нежели для СЭХ: при pH 6.5  $K_{Ag/Cu}$  для полиаминостирола и хитозана со степенями модифицирования 0.5 равны 47.0 и 4.5, соответственно.

### **Литература**

1. Petrova Yu.S., Pestov A.V., Usoltseva M.K., Neudachina L.K. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **299**, 696.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-00110 мол\_а.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПЛАНАРНЫХ МИКРОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНОК ОТ ГЕОМЕТРИИ И СЕЧЕНИЯ КАНАЛА

Платонов И.А., Платонов Вл.И., Платонов Вал.И.

*Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика  
С.П. Королёва (национальный исследовательский университет),  
443086, Самара, Московское шоссе, 34, e-mail: rovvv@yandex.ru*

В работе рассмотрена зависимость сорбционных и селективных свойств планарных микрохроматографических колонок для газовой хроматографии, заполненных адсорбентами Carborask В  $Al_2O_3$ , по отношению к легкокипящим алканам.

Приведены зависимости высоты эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) от линейной скорости газа-носителя для планарных микрохроматографических колонок различного сечения. Показано, что с изменением сечения с  $1 \text{ мм}^2$  до  $0,36 \text{ мм}^2$  минимальное значение ВЭТТ уменьшается на 50%.

Представлены значения хроматографического разрешения пиков ( $R_s$ ), показано что разрешение пиков достаточное для количественного анализа трудноразделимой пары изо-бутан – бутан сохраняется в диапазоне расхода газа-носителя (азота) от 0,5 до  $22 \text{ см}^3/\text{мин}$ .

Проведено сравнительное исследование созданных микрохроматографических колонок с микронасадочными и капиллярными аналогами. Показано, что применение разработанных газохроматографических колонок на плоскости приводит к повышению удельной эффективности колонок, а также позволяет сократить время газохроматографического анализа в 3 раза.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы» (RFMEFI57514X0106).



## СОРБЦИОННО-РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЖЕЛАТИНОВЫХ ПЛЕНОК

Починок Т.Б.,<sup>а</sup> Анисимович П.В.,<sup>а</sup> Ломакина О.Ю.,<sup>а</sup>  
Васильева Л.В.,<sup>а</sup> Решетняк Е.А.,<sup>б</sup> Кривокосова А.Ю.<sup>а</sup>

*<sup>а</sup>Кубанский государственный университет,  
350040, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail: pochinokt@chem.kubsu.ru  
<sup>б</sup>Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Украина,  
61022, Харьков, пл. Свободы, 4*

Для анализа сложных многокомпонентных систем особенно важна возможность многоэлементного определения аналитов, например, тяжелых металлов, без их предварительного разделения, которую обеспечивает метод РФА. Концентрирование в слое сорбента позволяет снизить пределы определения аналитов методом РФА.

В данной работе исследована возможность применения сорбентов на основе промышленных фотографических желатиновых пленок для офсетной печати, модифицированных органическими реагентами, для многоэлементного анализа методом РФА. Исследование проводили на примере иммобилизованного в желатиновый гель бромпирогаллолового красного (БПГК), характеризующегося относительно невысокой селективностью, и тяжелых металлов Pb (II), Cu (II), Cd (II) и Fe (III).

Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа исследован поверхностный слой желатина с иммобилизованными реагентами и их комплексами с металлами. Однородность поверхности является важным преимуществом модифицированных желатиновых пленок при использовании их в качестве сорбента для рентгенофлуоресцентного определения металлов. Зависимости аналитического сигнала пленок от концентрации для всех металлов линейны в исследуемом диапазоне концентраций.

С использованием модельных растворов рассчитаны абсолютные погрешности определения металлов и показана принципиальная возможность применения желатиновых пленок, модифицированных неселективным реагентом, для многоэлементного анализа с использованием метода РФА.

Установлены ограничения применимости модифицированных желатиновых пленок.

Работа выполнена в рамках задания (проект 359) на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр».

## ВЛИЯНИЕ ИОННОГО СОСТАВА ПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ НА ТЕРМОДИНАМИКУ АДсорБЦИИ ЭНАНТИОМЕРОВ $\alpha$ -ФЕНИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ХИРАЛЬНОМ АДсорБЕНТЕ С ПРИВИТЫМ АНТИБИОТИКОМ ЭРЕМОМИЦИНОМ

Решетова Е.Н.

Институт технической химии УрО РАН,  
614013, Пермь, Академика Королева, 3, e-mail: lenire@yandex.ru

Хиральные неподвижные фазы (ХНФ) на основе привитых к поверхности силикагеля макроциклических антибиотиков, предложенные Армстронгом 20 лет назад, получили широкое распространение в анализе оптически активных соединений благодаря наличию в структуре большого количества функциональных групп, стерических центров, что объясняет их высокую энантиоселективность по отношению к различным классам хиральных соединений.<sup>1,2</sup> Одним из таких адсорбентов является ХНФ «Nautilus-E» с привитым антибиотиком эремомицином, введенная в хроматографическую практику относительно недавно.<sup>3</sup>

Изучено влияние pH и ионной силы водно-этанольных подвижных фаз на удержание и термодинамику адсорбции оптических изомеров  $\alpha$ -фенилкарбонновых кислот ( $\alpha$ -ФКК) на хиральном адсорбенте «Nautilus-E». Показано, что пространственное строение заместителей у хирального атома кислот влияет на механизм удерживания. Выявлено, что данный адсорбент наиболее селективен по отношению к кислотам, адсорбция которых является энтальпийно контролируемым процессом. Хроматографическим методом определены константы диссоциации  $\alpha$ -ФКК в водно-этанольном растворе. Проведен статистический анализ явления энтальпийно-энтропийной компенсации. Показано, что точки, соответствующие исследуемым адсорбатам, располагаются на компенсационной зависимости согласно пространственным структурным характеристикам молекул.

### **Литература**

1. Armstrong D.W., Tang Y., Chen S., et al. *Anal. Chem.* 1994, **66**, 1473.
2. Armstrong D.W., Liu Y., Liu Y. *Chirality*, 1997, **7**, 474.
3. Staroverov S.M., Kuznetsov M.A., Nesterenko P.N., et al. *J. Chromatogr. A.* 2006, **1108**, 263.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-01159, и комплексной программы Уральского отделения РАН, проект 15-3-3-36.

## ПОВЕРХНОСТНЫЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ИМПРИНТИНГ ГАЛАНГИНА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Романова Е.В., Галдунц А.А., Петрова Ю.Ю.

*Сургутский государственный университет,  
628412, Сургут, проспект Ленина, 1, e-mail: kate\_556@mail.ru*

Молекулярный импринтинг является универсальным и реальным инструментом для создания молекулярно-импринтированных полимеров (МИП), так называемых синтетических рецепторов, имитирующих способность природных молекул к распознаванию. В начале 2000-х был предложен поверхностный импринтинг, сущность которого заключается в получении МИП с высоким сродством молекулярных отпечатков на поверхности подходящих матриц (например, микрочастиц силикагеля или полимерных микросфер, а в последующем и наночастиц), что позволило не только повысить сорбционную емкость, но и избежать проблем с диффузным барьером и медленным массопереносом для молекул-темплатов, характерных для традиционных МИП. Одним из известных способов получения неорганических МИП является золь-гель метод, в котором проводят полимеризацию прекурсоров (алкоксидов кремния или металлов) в присутствии темплатов.

В данной работе для реализации принципа поверхностного молекулярного импринтинга на поверхности наносфер диоксида титана в качестве прекурсора использовали тетрабутоксид титана, а в качестве темплата – галангин, известный представитель флавонолов. Полученный в результате синтеза наноразмерный молекулярно-импринтированный диоксид титана (МИП/ $\text{TiO}_2$ ) отделяли центрифугированием и высушивали. Пленки МИП/ $\text{TiO}_2$  толщиной 150-200 нм на стекле получали путем погружения предметных стекол в золь-гель. Были выбраны оптимальные условия отмывки галангина из МИП/ $\text{TiO}_2$ .

Импринтинг фактор полученных МИП/ $\text{TiO}_2$  варьировал от 1.6 до 2.1. Степень извлечения галангина из этанольного раствора составила 418 мкг/г или 1.8 мкг/см<sup>2</sup> в пленке. Селективность и эффективность извлечения галангина максимальна в смеси с формонетинном, представителем класса изофлавонов. Была изучена кинетика сорбции галангина МИП/ $\text{TiO}_2$  по сравнению с неимпринтированным образцом (НИП/ $\text{TiO}_2$ ), полученным в аналогичных условиях в отсутствие темплата. Сорбция галангина из этанольного раствора НИП/ $\text{TiO}_2$  подчиняется кинетической модели псевдо-первого, а МИП/ $\text{TiO}_2$  – псевдо-второго порядка, что косвенно подтверждает образование в последнем случае отпечатков молекул темплата на поверхности наночастиц диоксида титана, образующих однородную поверхность с одинаковыми центрами связывания.

## КОНТРОЛЬ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ ОЛОВО-СВИНЕЦ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ЛОКАЛЬНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

**Рублинецкая Ю.В.,<sup>а</sup> Гукин А.Е.,<sup>б</sup> Слепушкин В.В.,<sup>а</sup> Стифатов Б.М.,<sup>а</sup> Ильиных Е.О.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Самарский государственный технический университет, 443100, Самара,  
Молодогвардейская, 244, e-mail: july\_rub@mail.ru

<sup>б</sup>ООО «ВНИИТнефть», 443022, Самара, Заводское шоссе, 13д

Ранее<sup>1</sup>, нами установлено, что при анодной поляризации олова и свинца в щелочной среде на поверхности металлов образуются оксидные слои состоящие из SnO, SnO<sub>2</sub>, PbO и PbO<sub>2</sub>. Аналогичные процессы происходят на поверхности термических сплавов ПОС-40 и ПОС-60<sup>2</sup>.

В данной работе рассмотрены возможности локального электрохимического анализа (ЛЭА) при исследовании гальванических покрытий сплавами олово-свинец, осажденные из стандартного борфтористоводородного электролита на стальную подложку. Поляризационные кривые снимали в режиме циклической локальной вольтамперометрии (ЦЛВА) в 0,1 М NaOH на потенциостате IPC-Pro M в двухэлектродной ячейке специальной конструкции<sup>3</sup>.

Анализ циклических вольтамперных кривых показал, что действительно пассивация поверхности происходит вследствие выпадения трехфазной оксидной пленки состоящей из SnO<sub>2</sub>, SnO и PbO<sub>2</sub>. На катодной части поляризационной кривой проявляются три максимума, обусловленных растворением образовавшихся фазовых слоев. Таким образом, установлен фазовый состав оксидных слоев на поверхности оловянно-свинцовых припоев – это неоднородный слой, состоящий из трех соединений. Используя закон Фарадея можно оценить толщину оксидной пленки.

### Литература

1. Рублинецкая Ю.В., Гукин А.Е., Слепушкин В.В., Ильиных Е.О. *Изв. вузов. Химия и хим. технологии*, 2014, **57**, № 3, 29.
2. Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В. Локальный электрохимический анализ. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 312 с.
3. Slepushkin V. V., Stifatov B.M., Rublinetskaya Yu.V., Ilinykh E.O. *Inorganic Materials*, 2011, **47**, № 14, 1551.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания в сфере научной деятельности в части проведения научно-исследовательских работ (фундаментальных научных исследований, прикладных научных исследований и экспериментальных разработок) и РФФИ, проект 16-38-00816.

## СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ПАЛЛАДИЯ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

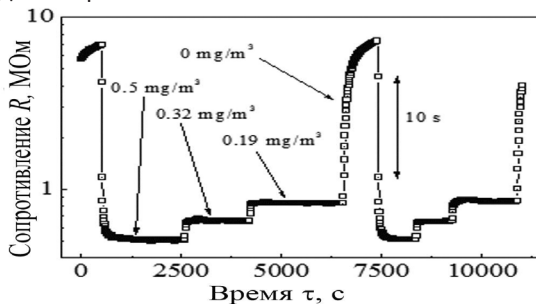
Рябцев С.В.,<sup>а</sup> Шапошник А.В.,<sup>б</sup> Самойлов А.М.,<sup>а</sup> Кущев С.Б.,<sup>а</sup>  
Синельников А.А.,<sup>а</sup> Солдатенко С.А.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Воронежский государственный университет,  
394006, Воронеж, Университетская пл., 1, e-mail: samoylov@chem.vsu.ru

<sup>б</sup>Воронежский государственный аграрный университет,  
394087, Воронеж, Мичурина, 1

Полупроводниковые оксиды металлов широко применяются при создании химических газовых сенсоров – устройств, преобразующих информацию об изменении состава газовой фазы в электрический сигнал<sup>1</sup>.

Разработана методика синтеза тонких пленок оксида палладия, предназначенных для детектирования газов с окислительными свойствами. Полученные пленки PdO исследовали методами ПЭМ, ДБЭ и оптической спектроскопии. Установлено, что однофазные поликристаллические пленки PdO (толщиной  $d \sim 30$  нм) на подложках Si (100) и поли-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характеризуются  $p$ -типом проводимости и шириной запрещенной зоны  $\Delta E_g \sim 2,2 - 2,3$  эВ. Величина, характер и кинетика изменения резистивного отклика, а также быстродействие и воспроизводимость сигнала при определении наличия озона в воздухе (Рисунок 1) свидетельствуют о высокой эффективности применения пленок PdO в качестве газосенсорного материала по сравнению с другими веществами, используемыми для детектирования газов с окислительными свойствами<sup>2</sup>.



**Рисунок 1.** Временная зависимость изменения сопротивления пленки PdO для различных концентраций  $O_3$  в воздухе (точки следуют через каждые 10 с.)

### Литература

1. Marikutsa A.V., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M., Samoylov A.M. *Inorganic Materials*, 2015, **51**, 1329 – 1347
2. Korotcenkov G., Cho B.K. *Sensors and Actuators B*, 2012, **161**, 28 - 44

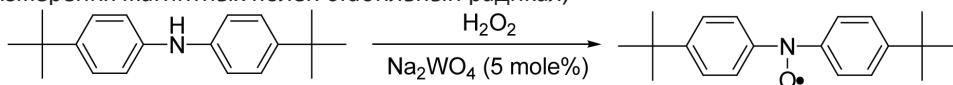
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-13-01470.

## ОВЕРХАУЗЕРОВСКАЯ ДИНАМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЯДЕР И ЭПР СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРОВ СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ НАЛИЧИИ СПИНОВОГО ОБМЕНА

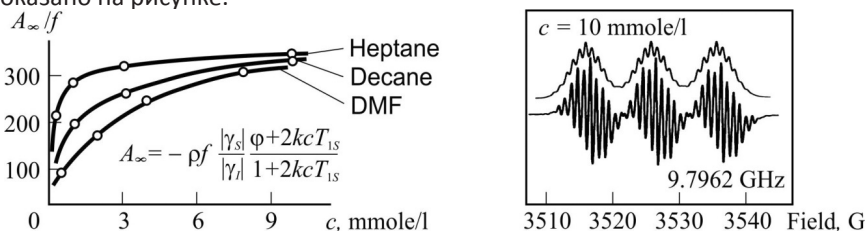
Сапунов В.А.,<sup>а</sup> Нархов Е.Д.,<sup>а</sup> Денисов А.Ю.,<sup>а</sup> Федоров А.Л.,<sup>а</sup> Чижов Д.Л.,<sup>а</sup>  
Рубинштейн Б.И.,<sup>б</sup> Байтимиров Д.Р.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: vasapunov@urfu.ru  
<sup>б</sup>Stowers Institute for Medical Research, 1000 East 50th St., Kansas City, MO

Метод оверхаузеровской динамической поляризации ядер приобретает широкое распространение как аналитический метод. В основном он используется для усиления сигналов ЯМР, но также имеет самостоятельную значимость, обладая специфической чувствительностью к различным типам спин-спиновых взаимодействий<sup>1</sup>, в частности гиперполяризацией при наличии спинового обмена между спиновыми метками<sup>2</sup>. Нами освоен синтез и осуществляется использование в области квантовых методов измерения магнитных полей стабильный радикал,



который обладает эффектом легкого насыщения в области средних концентраций, обеспечивая предельные коэффициенты усиления даже при наличии суперсверхтонкой структуры спектра ЭПР, что позволяет определять константы спинового обмена  $k$ , как показано на рисунке.



Обнаружена теоретически неожиданная зависимость фактора ЯМР утечки  $f$  и усиления ДПЯ  $A_\infty$  при отрицательных температурах около максимальной растворимости радикалов.

### Литература

1. Sze K.H., Wu Q., Tse H.S., Zhu G. Dynamic nuclear polarization: New methodology and applications. (2012) Topics in Current Chemistry, 326, pp. 215-242
2. Lingwood M.D., Han S. Solution-State Dynamic Nuclear Polarization. (2011) Annual Reports on NMR Spectroscopy, 73, pp. 83-126

Работа выполнена при финансовой поддержке программы УрФУ 5-100, проект НГ «Квантовые оверхаузеровские методы, вещества и аппаратура»

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ИММУНОСЕНСОР ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ БАКТЕРИЙ *STAPHYLOCOCCUS AUREUS* В-1266 НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ «Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-3-АМИНОПРОПИЛТРИЭТОКСИСИЛАН»

Свалова Т.С., Глазырина Ю.А., Малышева Н.Н., Самкова И.А.,  
Матерн А.И., Козицина А.Н.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19,  
e-mail: t.s.svalova@urfu.ru

*Staphylococcus aureus* - грамположительные патогены, вызывающие широкий круг заболеваний, от угревой сыпи до инфекционно-токсического шока и сепсиса. Бактерии этого вида обладают чрезвычайной устойчивостью и резистентны к антибиотикам. В связи с этим, быстрое, доступное и своевременное их обнаружение является важной диагностической задачей. Разработка бесферментного электрохимического иммуносенсора с использованием в качестве прямой сигналообразующей метки наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> позволяет проводить экспрессное и точное обнаружение патогенов данного вида.

Предложен новый бесферментный электрохимический иммуносенсор, в котором в качестве прямой сигналообразующей метки использованы наночастицы «Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>», синтезированные согласно методам [1, 2]. Сигналообразующей является реакция окисления продуктов предварительно восстановленных наночастиц, локализованных на поверхности рабочего электрода в результате образования иммунокомплекса «меченые наночастицами бактерии – антитела». Выбран материал рабочего электрода, оптимальные условия иммобилизации антител на его поверхности, время инкубации бактерий с меткой и образования иммунокомплекса. Получена линейная зависимость аналитического сигнала метки от концентрации бактерий в модельных суспензиях:  $Q(\text{мКл}) = (0.136 \pm 0.002) \cdot \lg C_{\text{St.aureus}} + (0.086 \pm 0.008)$ . Диапазон линейности: 10 до 10<sup>5</sup> КОЕ/мл, предел обнаружения - 8.7 КОЕ/мл.

### Литература

1. Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acid media. IEEE Trans Magn MAG-17(2): 1247-1248, 1981
2. Liu Z.-M. Core-shell magnetic nanoparticles applied for immobilization of antibody on carbon past electrode and amperometric immunosensing/Z.-M. Liu, H.-F. Yang, Y.-F. Liu, G.-L. Shen, R.-Q. Yu//Sensors and actuators B: Chemical. – 2006. – V. 113. – P. 956.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-01107А, РНФ, проект 16-13-00008.

## ИНДИКАЦИЯ ПРИСАДОК, СНИЖАЮЩИХ ПОТЕРИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ ПРИ ХРАНЕНИИ

**Серета В.А.,<sup>а</sup> Островская В.М.,<sup>б</sup> Сергеев С.М.,<sup>а</sup> Рудакова А.А.<sup>а</sup> Прокопенко О.А.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России»,  
121467, Москва, Молодогвардейская, 10, e-mail: ostr@igic.ras.ru

<sup>б</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 31

К проблеме углеводородных топлив с улучшенными эксплуатационными свойствами относится задача сокращения их количественных потерь от испарения в процессе хранения. Наряду с организационными и техническими мероприятиями возрастает роль химмотологических решений – применение присадок для снижения потерь топлив от испарения.

С целью уменьшения скорости испарения топлив была предложена присадка – четвертичная аммониевая соль (ЧАС) с такими радикалами, как бутил, додецил–гексадецил, бензил в сочетании с многоатомными спиртами и олигоорганосилоксанами, способствующими растворению ЧАС в бензине. При этом возникла необходимость контроля за содержанием ЧАС в составе хранимого топлива. В настоящей работе создан способ индикации ЧАС в бензине: с помощью индикаторной трубки (ИТ), присоединенной к перистальтическому мининасосу. При пропускании через ИТ определенного количества бензина ЧАС сорбировалась на наполнителе в ИТ. При последующем пропускании через ту же ИТ 0.5 мл водного раствора индикатора-проявителя зона в ИТ, на которой сорбировалась ЧАС, окрашивалась в фиолетовый цвет, причем длина окрашенной зоны была пропорциональна концентрации ЧАС. Для достижения наибольшей контрастности и длины индикаторной зоны ИТ и воспроизводимости результатов был выявлен ряд оптимальных факторов. Из таких наполнителей ИТ, как диасорбы с размером гранул (100, 200, 350, 500 мкм) и пор (100, 200, 500 Å), двуокись кремния ос. ч, силикагель Перл (Чехия) лучшие результаты были получены для сорбента Диасорб-500Å (350–500 мкм). В качестве индикаторов-проявителей были применены арсеназо I, арсеназо II, арсеназо III, сульфоназо III. Сульфоназо III в концентрации  $0.5 \cdot 10^{-4}$  М оказался наиболее эффективным. Определение ЧАС в диапазоне концентраций 0.01–0.05 % в бензине проведено с относительным стандартным отклонением, не превышающим 0.12.



## ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА АНТИБИОТИКОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ВЕТЕРИНАРНОЙ ПРАКТИКЕ

**Слепченко Г.Б., Дерябина В.И., Дубова Н.М., Жаркова О.С.**

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
634050, Томск, проспект Ленина, 43, e-mail: microlab@tpu.ru*

Необоснованное применение антибиотиков и превышение допустимых уровней содержания, как в ветеринарной практике, так и для повышения продуктивности животноводства может привести к негативным последствиям: аллергические и токсические реакции, подавление защитных механизмов организма животного и т.п. Поэтому, своевременный контроль содержания антибактериальных препаратов является актуальной аналитической задачей, требующей незамедлительного решения. Цель работы заключалась в разработках вольтамперометрических способов измерения тилозин тартрата, гентамицина сульфата (ГМ), цефалексина (ЦФ) и методик их определения в лекарственных препаратах. На модельных растворах проведены исследования по выбору рабочих условий получения аналитических сигналов антибиотиков методами вольтамперометрии. Работа выполнена на вольтамперометрическом анализаторе «СТА» (ООО «ИТМ», г. Томск). Проведены исследования по выбору индикаторного электрода для получения аналитических сигналов антибиотиков широкого спектра действия: тилозина тартрата, цефалексина и гентамицина сульфата. Установлено, что чувствительность определения антибиотиков на различных типах электродов увеличивается в ряду: ГЭ < СУЭ < РПЭ. Аналитический сигнал тилозина тартрата впервые получен на фоне 0,1 моль /дм<sup>3</sup> C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·2HN<sub>3</sub> (рН 6). Установлено, что хорошо воспроизводимые сигналы ЦФ регистрируются в 0,1 моль/дм<sup>3</sup> растворе цитрата натрия. Линейная зависимость градуировочного графика сохраняется в диапазоне концентраций от 0,1 г/дм<sup>3</sup> до 2,0 г/дм<sup>3</sup>. Хорошо воспроизводимые сигналы ГМ регистрируются в 0,1 моль/дм<sup>3</sup> растворе натрия виннокислого - кислого. Линейная зависимость градуировочного графика сохраняется в диапазоне концентраций от 0,1 г/дм<sup>3</sup> до 10,0 г/дм<sup>3</sup>. Предложены простые способы подготовки проб реальных объектов. Методики вольтамперометрических определений лекарственных препаратов просты в исполнении, не требуют больших затрат и могут быть использованы в диапазоне содержаний цефалексина от 0,1 до 2,0 г/дм<sup>3</sup>, тилозина тартрата в диапазоне от 0,1 г/дм<sup>3</sup> до 1,7 г/дм<sup>3</sup> и гентамицина сульфата от 0,1 до 1,5 г/дм<sup>3</sup> (Sr не более 25 %).

**НОВЫЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ МИКРОКОМПОНЕНТОВ  
НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ АРЕНДИАЗОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ  
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДАХ**

Слепченко Г.Б., Максимчук И.О., Мезенцева О.Л., Сорокин И.А., Дерябина В.И.

*Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет,  
634050, Томск, проспект Ленина, 43, e-mail: microlab@tpu.ru*

На сегодняшний день, одним из приоритетных направлений развития методов ВА является разработка (создание) индикаторных электродов, изготовленных из нетоксичных материалов, которые имеют ряд привлекательных свойств, предопределяющих их широкое применение при определении веществ различных классов, к которым относятся и модифицированные электроды.

В работе показана возможность использования нового класса соединений, арендиазоний тозилатов ( $\text{ArN}_2^+\text{OTs}^-$ ), в качестве модификаторов для определения ряда неорганических микроэлементов (I, Se, Sb, Pb, Cd, Ni, Fe, Cu и As), а также органических веществ (молочная кислота, о-фторбензонал и др.) в различных объектах.

Проведены исследования по выбору рабочих условий (фоновый электролит, потенциалы и время электролиза) получения аналитических сигналов микроэлементов методами ВА и изучено их электрохимическое поведение. На основании полученных результатов предложены возможные механизмы реакций протекающих на электродах и разработаны способы определения микроэлементов на органо-модифицированных электродах методами ВА.

Применение органо-модифицированных электродов в режиме «*in situ*» или «*ex situ*» позволило улучшить метрологические характеристики для некоторых элементов (селен, мышьяк и др.) - получение воспроизводимых результатов, либо повышение чувствительности (для ртути, меди, железа иода и др.). Впервые показана возможность количественного ВА-определения препарата противозепилептического действия о-фторбензонала (галонал), молочной кислоты на органо- модифицированных электродах.

При определении органических веществ, указанных выше, применяли методы «мягкой» обработки проб. Матрицу отделяли путем гидролиза и высаливания белков с последующим их отделением центрифугированием или фильтрованием. Найдены пути интенсификации пробподготовки в сложных многокомпонентных системах.

## ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ САМАРИЯ (III) В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ ТЕТРАЦИКЛИНОВ

Смирнова Т.Д., Желобицкая Е.А., Данилина Т.Г.

*Саратовский государственный университет,  
410026, Саратов, Астраханская, 83, e-mail: Smirnovatd@mail.ru*

Визуализация молекулярных процессов, связанных с воздействием лекарственных препаратов на организм человека, является перспективным методом исследования, где особое место занимает флуоресценция. Использование в качестве люминесцентных меток хелатов редкоземельных металлов возможно благодаря уникальным свойствам комплексов лантанидов, которые отличаются значительным Stokes-сдвигом (более 150 нм), узкими полосами эмиссии (полуширина менее 10 нм), значительным временем жизни (миллисекунды) и высокой фотостабильностью. К флуоресцентным меткам предъявляют особые требования, среди которых высокоинтенсивные абсорбционные свойства, большой квантовый выход, длины волн возбуждения 350-400 нм и эмиссии - более 600 нм. Чаще для таких целей используют разнолигандные комплексы  $\text{Eu}^{3+}$ . Учитывая, что хелаты  $\text{Sm}^{3+}$  характеризуются эмиссией при 650 нм, ( ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ ), что особенно важно для стабильности живой клетки, целью настоящей работы явилось изучение люминесцентных свойств комплексов  $\text{Sm}^{3+}$  в присутствии лекарственных препаратов – антибиотиков тетрациклинового ряда. Установлено, что в нейтральной и слабощелочной средах ионы  $\text{Sm}^{3+}$  образуют с 1,10-фенантролином и теноилтрифторацетоном разнолигандное комплексное соединение с переносом энергии возбуждения. Эффект ко-люминесценции в присутствии второго иона лантанида  $\text{Gd}^{3+}$  позволил дополнительно увеличить интенсивность эмиссии хелата  $\text{Sm}^{3+}$ . Найдены оптимальные условия эффективного переноса энергии в исследуемой системе: кислотность среды, концентрации и соотношения компонентов. Показано, что в присутствии метациклина, хлортетрациклина, доксициклина и тетрациклина наблюдается тушение сенсibilизированной флуоресценции  $\text{Sm}^{3+}$ . Установлен статический механизм тушения, связанный с конкурирующим комплексообразованием.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-99704.

## **СОРБЦИОННО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЛУНИКСИНА В ЛЕКАРСТВЕННОМ ПРЕПАРАТЕ**

**Смирнова Т.Д., Желобицкая Е.А., Данилина Т.Г.**

*Саратовский государственный университет,  
410026, Саратов, Астраханская, 83, e-mail: Smirnovatd@mail.ru*

Флуниксин - нестероидное, противовоспалительное, обезболивающее и жаропонижающее средство, широко используемое в ветеринарии. Фальсификация лекарственных препаратов является актуальной проблемой фармацевтической промышленности для решения которой необходимы простые и доступные способы идентификации и контроля содержания физиологически активных веществ в лекарственных препаратах. Традиционно для таких целей применяют флуориметрический метод, который отличается широким диапазоном определяемых концентраций, высокой чувствительностью и избирательностью. Однако незначительная собственная флуоресценция флуниксина ограничивает возможности люминесцентного определения. Использование в качестве аналитического сигнала сенсibilизированной флуоресценции комплекса тербия (III) с флуниксином в мицеллярной среде Тритон X-100 позволяет в значительной степени расширить возможности метода. Иммуобилизация комплекса на поверхность пластины «Сорбфил АТСХ» способствует упрощению анализа, проведению его в тест-режиме. Установлены оптимальные условия получения максимальной сенсibilизированной флуоресценции комплекса тербия (III) с флуниксином в растворах и на поверхности силикагеля. Для измерения интенсивности флуоресценции в тонком слое силикагеля используют видеоденситометр «Сорбфил» 02-29-50-01 фирмы «Сорбполимер» (Россия), состоящий из осветительной камеры (УФ-365 нм), цветной видеокамеры, платы ввода и захвата изображения, компьютера. Сорбент с нанесенными пробами помещают в осветительную камеру, полученное видеокамерой изображение обрабатывают на компьютере с помощью программы Adobe Photoshop CS3.

Разработана сорбционно-люминесцентная методика определения флуниксина в тестовом режиме в лекарственном препарате «Флунекс» (НИТА-ФАРМ г. Саратов). Диапазон определяемых концентраций  $1.0 \cdot 10^{-4}$  –  $1.5 \cdot 10^{-3}$  М,  $\text{PrO } 5.3 \cdot 10^{-5}$  М ( $3\sigma$ ). Правильность определения контролировали методом «введено-найдено».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-99704.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИОНИЗАЦИИ ГАЗОВОЙ ПРОБЫ АКТИВНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ИЗ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА С ПОМОЩЬЮ ВРЕМЯПРОЛЕТНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С ОРТОГОНАЛЬНЫМ УСКОРЕНИЕМ ИОНОВ

**Сулименков И.В.,<sup>а</sup> Брусов В.С.,<sup>а</sup> Зеленев В.В.,<sup>а</sup> Скоблин М.Г.,<sup>а</sup> Козловский В.И.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>Филиал Института энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе РАН, 142432, Черноголовка, проспект акад. Семёнова, 1/10, e-mail: ilia@biner.ac.ru

<sup>б</sup>Институт физиологически активных веществ РАН, 142432, Черноголовка, Северный пр-д, 1

В работе используется созданный авторами ионный источник на основе пеннинговской ионизации исследуемой газовой пробы высоковозбужденными метастабильными атомами инертного газа. Метастабильные атомы газа-реагента, образующиеся в безэлектродном радиочастотном тлеющем разряде, выносятся потоком газа в область ионизации, где смешиваются с газовой пробой. Область ионизации ( $p = 20 - 150$  Па) находится внутри радиочастотного квадрупольного поля, расположенного в первой ступени вакуумного интерфейса времяпролетного масс-спектрометра высокого разрешения с ортогональным ускорением ионов. Радиочастотное поле квадрупольного поля существенно повышает эффективность транспортировки образующихся ионов пробы в следующую ступень интерфейса масс-спектрометра.

С помощью программы ANSYS проведено газодинамическое моделирование течения газа-реагента из зоны разряда в область ионизации для анализа влияния профиля потока газа на транспорт метастабильных атомов и время реакции ионизации.

В качестве тестовой газовой пробы использовалась примесь *n*-октана в гелии с молярной концентрацией 0.1 ppm. Сравнение полученных масс-спектров со спектром электронной ионизации *n*-октана из базы NIST показало значительное увеличение доли молекулярного иона в общем ионном токе. Пределы обнаружения *n*-октана при использовании опытной конфигурации ионного источника составили за 1 сек: 0.1 ppm для молекулярных ионов *n*-октана и 0.03 ppm для полного ионного тока. Проведена теоретическая оценка предельной эффективности детектирования газовой пробы в описанном ионном источнике и намечены пути повышения экспериментальной эффективности детектирования.

## МИЦЕЛЛЯРНАЯ ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ОЛЕАНОЛОВОЙ И ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТ

Сумина Е.Г.,<sup>а</sup> Углонова В.З.,<sup>а</sup> Сорокина О.Н.,<sup>б</sup> Сорокина Т.Е.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская, 83,  
e-mail: SuminaEG@yandex.ru

<sup>б</sup>Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова, 410012, Саратов, Театральная пл., 1, e-mail: Sorokina-O-N@yandex.ru

Методом восходящей тонкослойной хроматографии (ТСХ) изучены хроматографические свойства некоторых сапонинов (олеаноловой (Ол) и глицирризиновой (Гл) кислот) в мицеллярных (МПФ) подвижных фазах.

Исследования проводили на коммерческих пластинах с полярной (Сорбфил, "Сорб-полимер", Россия), слабополярной (Полиамид-6, Merck, Германия) и неполярной (RP-18, Merck, Германия) неподвижными фазами (НФ), лучшей из которых является RP-18. В качестве подвижных фаз (ПФ) использовали водно-органические ПФ, содержащие пропанол-1, пропанол-2, бутанол-1, бутанол-2, ацетонитрил, а также водные и модифицированные органическим растворителем растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ), содержащие анионное ПАВ (додецилсульфат натрия, ДДСН), катионное ПАВ (хлорид цетилпиридиния, ЦПХ) и неионное ПАВ (третон X-100, TX-100). Исследования показали, что независимо от природы и концентрации ПАВ в водных МПФ сапонины остаются на линии старта. В связи с этим была использована возможность улучшения хроматографических свойств этого типа МПФ путем дополнительного введения в их состав бутанола-1 (25 об. %). Установлено, что для определения Ол и Гл кислот в ОФ ТСХ из всех исследуемых систем оптимальными подвижными фазами являются модифицированные мицеллярные растворы на основе ЦПХ (0.02 М ЦПХ – 25 об.% бутанола-1). Результаты расчетов эффективности и селективности разделения смеси сапонинов показывают, что значения  $N$  в растворе, содержащем ЦПХ, составляют для Ол –  $0.83 \cdot 10^3$ , Гл –  $21 \cdot 10^3$ , что в  $\sim 1.5$  и  $\sim 47$  раз, соответственно, превышает значения  $N$  в водно-бутанольной ПФ. Значение  $\Delta R_f$  в модифицированной МПФ при этом составляет  $\sim 0.15$ , а в бутанольной –  $\sim 0.10$ . Данные системы могут быть использованы для сорбционного концентрирования с применением наноразмерных магнитных частиц.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 15-03-99704.

## СВЯЗЫВАНИЕ ФЕНОЛФТАЛЕИНА $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

Сутягин А.А., Фабер А.А.

Челябинский государственный педагогический университет,  
454074, Челябинск, Бажова, 48, e-mail: sandrey0507@mail.ru

Потенциальными соединениями, способными связывать ароматические молекулы, являются циклодекстрины – циклические олигосахариды. Наличие внутренней гидрофобной полости позволяет им выступать в качестве молекул – хозяев. Образование включений используется в тонком органическом синтезе, для инкапсулирования и межфазного переноса.

С помощью фотометрического метода анализа проведено исследование возможности включения в полость циклодекстрина фенолфталеина. Для построения градуировочного графика использовали стандартные растворы фенолфталеина в щелочной среде и  $\beta$ -циклодекстрина равной концентрации при толщине оптического слоя 3 см и длине волны 500 нм. Для проверки возможности образования соединений включений проводились измерения с аналогичными контрольными растворами, к каждому из которых добавлялся 0,1 мл стандартного раствора циклодекстрина. Полученные данные представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Зависимость оптической плотности растворов от концентрации фенолфталеина

Объем стандартного раствора фенолфталеина	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Оптическая плотность контрольного раствора	0	0,245	0,381	0,521	0,621	0,744
Оптическая плотность раствора 0,1 мл ЦД	0	0,149	0,249	0,386	0,51	0,649
Оптическая плотность раствора 0,2 мл ЦД	0	0,173	0,298	0,443	0,57	0,684

Таким образом, в присутствии циклодекстрина оптическая плотность растворов уменьшается из-за включения молекул фенолфталеина в полость и уменьшения его свободной концентрации. Проведенный по градуировочному графику расчет показал, что при равных концентрациях циклодекстрина и фенолфталеина наблюдается связывание 2:1. При увеличении концентрации фенолфталеина, связывание увеличивается и составляет 1:1 при любых концентрациях последнего.

При увеличении концентрации циклодекстрина в 2 раза (соотношение циклодекстрин : фенолфталеин 2:1) связывание уменьшается и составляет 1:0,15, а при увеличении концентрации фенолфталеина 1:0,3. Это говорит о том, что молекула фенолфталеина связывается сразу несколькими молекулами циклодекстринов. Этот факт подтверждается тем, что при повышении концентрации циклодекстрина даже при эквимольных соотношениях циклодекстрин : фенолфталеин связывание 1:1 не наблюдается.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ ПРИСУТСТВИЯ АЗОТА В УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

**Табakov Я.И., Григорович К.В.**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 49, e-mail: YTabakov@gmail.com*

В связи с повышением требований к качеству поставляемого металла необходимо развитие существующих, аналитических методов контроля форм присутствия газообразующих примесей в стали, таких как кислород, азот и водород.

В зависимости от того, в каком виде находится азот в стали – в составе твердого раствора внедрения или в виде различных азотсодержащих фаз, его влияние будет различаться. В растворенном виде азот может снижать пластичность стали или приводить, например, в рельсовой стали к образованию контактно-усталостных дефектов, зарождающихся на труднодеформируемых нитридах титана.

В настоящее время не существует методов, которые позволили бы количественно, с высокой точностью, оценить фазовый состав азота в стали. Лишь применяя комплекс аналитических методов определения неметаллических включений можно получить картину о фазовом составе азотсодержащих соединений в металле, что является сложной задачей. Поэтому поиск новых или развитие существующих методов, которые позволят достаточно точно и быстро определить фазовый состав нитридов в стали является актуальным в настоящее время.

Одним из перспективных методов является метод термоэкстракции в графитовом тигле в токе несущего газа получивший развитие в 70-е годы прошлого века. В настоящее время этот метод широко применяется для анализа оксидных включений в сталях и сплавах. Преимуществом этого метода является высокая точность определения, сравнительная простота выполнения и быстрота анализа.

В ходе настоящей работы разработана экспресс-методика определения растворенного азота в углеродистой стали на примере кордовой и арматурной стали. Показана возможность применения метода термоэкстракции в несущем газе для определения фазового состава азотсодержащих неметаллических включений в стали.



## АНАЛИТИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ CALS-СИСТЕМ КОМПЬЮТЕРНОГО МЕНЕДЖМЕНТА КАЧЕСТВА

Трохин В.Е., Трынкина Л.В., Дикарева Ю.М., Бессарабов А.М.

ПАО Научный центр «Малотоннажная химия»,  
107564, Москва, Краснобогатырская, 42, e-mail: dikarevajulia@gmail.com

Автоматизированная разработка технических условий требует использования одной из самых перспективных систем компьютерной поддержки — CALS-технологии (Continuous Acquisition and Life cycle Support — непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта)<sup>1</sup>. При создании первой очереди CALS-системы технических условий были рассмотрены важнейшие для химиков-аналитиков информационные категории: «показатели качества» и «методы контроля». Для поддержки категории «методы контроля» используется разработанная нами CALS-система компьютерного менеджмента качества (КМК-система)<sup>2</sup>, включающая 4 информационных уровня: анализируемое вещество, показатели качества, методы анализа, аналитические приборы.

На 1-м уровне КМК-системы рассматриваются особо чистые объекты контроля<sup>3</sup>. На 2-м уровне проводится структурирование по каждому анализируемому веществу с целью группировки по областям применения и кластерам «показатели качества». На 3-м уровне занесены в базы данных методы анализа и пробоподготовки. Последний, 4-й уровень иерархии связан с аналитическим оборудованием. Все методы анализа и приборы структурированы по 4-м кластерам «показатели качества»: содержание основного вещества, катионы металлов, анионы и взвешенные частицы.

По результатам компьютерного аналитического мониторинга осуществляется производство и реализация широкого ассортимента органических растворителей<sup>4</sup> и неорганических кислот особой чистоты на АО «ЭКОС-1» и ПАО НЦ «Малотоннажная химия».

### **Литература**

1. Bessarabov A., Kvasyuk A. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2015, **17**, 1365
2. Trokhin V., Bessarabov A., Sevastyanov D., Trynkina L., Stepanova T., Vendilo A. *Chemical Engineering Transactions*. 2013, **35**, 1411.
3. Девятых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. - М.: Наука, 2003. - 236с.
4. Vendilo A.G., Trokhin V.E., Trynkina L.V., Bessarabov A.M. *XIX Mendeleev congress on general and applied chemistry, Volgograd, Russia, 25-30 September*. 2011, **4**, 287.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-07-00823.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАРБИДНЫХ ФАЗ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ ПОСЛЕ ТЕРМООБРАБОТКИ

Трубачев А.В.,<sup>а</sup> Трубачева Л.В.<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Удмуртский научный центр УрО РАН,  
426067, Ижевск, Т.Барамзиной, 34, e-mail: [udnc@udman.ru](mailto:udnc@udman.ru)

<sup>б</sup>Удмуртский государственный университет, 426034, Ижевск, Университетская, 1

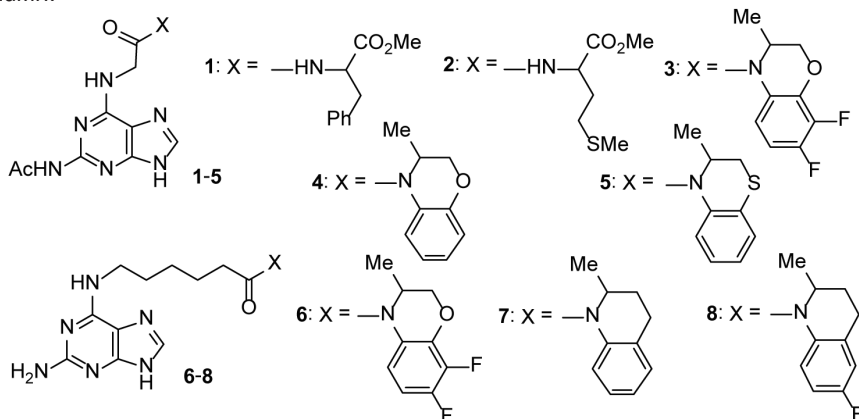
Термообработка (ТО) сталей является одним из наиболее эффективных технологических регламентов, позволяющих формировать необходимый спектр их свойств, при этом изменение качественного и количественного состава поверхностных карбидных фаз в результате термообработки оказывает существенное влияние на эксплуатационные характеристики соответствующих изделий. Исследовано электрохимическое поведение карбидов различного состава ( $MC$ ,  $M_3C$ ,  $M_6C$ ), формирующихся в поверхностных слоях инструментальных углеродистых сталей (на примере стали У10А) в процессе закалки при различных температурах с последующим отпуском. Установлено, что на анодных вольтамперограммах стали, полученных в 40% растворе NaOH (область сканирования потенциала от  $-1,0$  В до  $+0,2$  В,  $v=1$  мВ/с) при  $-0,55$  В фиксируется четкий пик тока карбида  $M_3C$ . Пик тока карбида  $M_6C$  ( $E=-0,42$  В) выражен незначительно, а карбид  $MC$  образует лишь небольшую волну в области потенциалов от  $-0,18$  до  $-0,02$  В, что можно использовать для количественной оценки содержания карбида  $M_3C$ . Показано, что хорошо выраженный аналитический сигнал карбида  $M_6C$  формируется при  $v=80$  мВ/с, в этих условиях пик тока  $M_3C$  проявляется слабо, а сигнал  $MC$  отсутствует. Найдено, что в 10% растворе ортофосфорной кислоты при  $v=80$  мВ/с в области потенциалов от  $+1,3$  до  $+1,2$  В проявляется один пик тока карбида  $MC$ . На основании полученных результатов сделан вывод о том, что в образцах стали без ТО карбиды  $MC$  не присутствуют, а в закаленных образцах количество образовавшихся  $MC$  становится одинаковым после отпуска. Содержание карбида  $M_3C$  с ростом температуры закалки возрастает, аналогичная зависимость наблюдается и для карбида  $M_6C$ . Таким образом, установлены оптимальные условия экспрессного электрохимического контроля содержания карбидных фаз в поверхностных слоях инструментальных углеродистых сталей и показана возможность его реализации при отработке режимов закалки и отпуска сталей для формирования соответствующих свойств металла.

## ВЭЖХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНАНТИОМЕРНОГО СОСТАВА НОВЫХ КОНЪЮГАТОВ 2-АМИНОПУРИНА

**Тумашов А.А., Низова И.А., Вигоров А.Ю., Груздев Д.А., Левит Г.Л.,  
Краснов В.П., Чарушин В.Н.**

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: ca@ios.uran.ru*

Нами были разработаны методы синтеза конъюгатов 2-аминопурина с аминокислотами<sup>1</sup> и хиральными гетероциклическими аминами<sup>2</sup>. Поскольку биологическая активность хиральных соединений существенно зависит от их конфигурации, целью данной работы являлась разработка хроматографических условий для определения энантиомерного состава конъюгатов *N*-(2-аминопурин-6-ил)глицина и *N*-(2-аминопурин-6-ил)-6-аминогексановой кислоты с аминокислотами и хиральными гетероциклическими аминами.



Исследование энантиомерного состава соединений **1-8** проводили на хиральных колонках (S,S)-Whelk-01 и Kromasil Cellucoat. В результате проведенных исследований определены оптимальные условия ВЭЖХ анализа (хроматографические колонки, система растворителей, скорость элюирования), которые позволили добиться успешно-го разделения энантиомеров такого рода соединений.

### Литература

1. Краснов В.П., Вигоров А.Ю., Груздев Д.А., Левит Г.Л., Дёмин А.М., Низова И.А., Тумашов А.А., Садретдинова Л.Ш., Горбунов Е.Б., Чарушин В.Н. *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2015, 2106.
2. Krasnov V.P., Gruzdev D.A., Chulakov E.N., Vigorov A.Yu., Musiyak V.V., Matveeva T.V., Tumashov A.A., Levit G.L., Charushin V.N. *Mendeleev Commun.*, 2015, **25**, 412.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-13-01077.

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ДИТИОФОСФОНАТОВ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

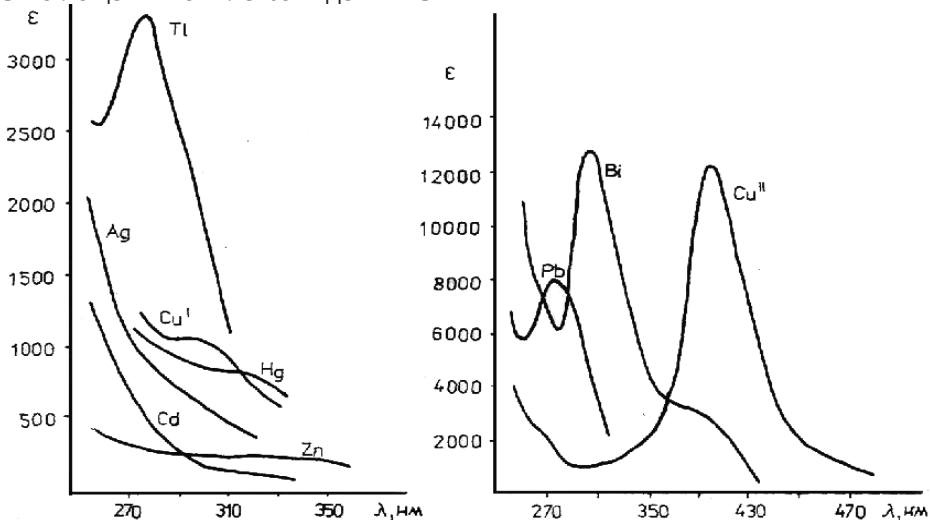
Тураев Х.Х., Алимназаров Б.Х., Эшкурбонов Ф.Б., Бойтураева М.Т.

Термезский государственный университет,  
190111, Узбекистан, Термез, Ф.Ходжаев, 43, e-mail: hhturaev@rambler.ru

Спиртовые и водные растворы дитиоокислот фосфора абсорбируют в дальней УФ области. Замена алюксигруппы у атома фосфора на алкилгруппу вызывает небольшой bathochromic сдвиг максимума полосы поглощения, отнесенной к  $\pi-\pi^*$  переходу:  $(C_2H_5O)_2PS_2$ -228 нм,  $CH_3(C_2H_5O)_2PS_2$ -230 нм,  $(C_2H_5)_2PS_2$ -233 нм.

Спектры комплексов с укомплексованными d-орбиталями не содержит информации о строении комплексов и тем не менее представляют интерес, в частности, для аналитической практики.

В электронных спектрах дитиофосфонатов металлов наблюдается полосы поглощения, характерные для комплексов с ДТФ и ДТФИ, но смещенные относительно дитиофосфатов в длинноволновую область. В гомологическом ряду дитиофосфонатов спектры поглощения комплексов идентичны.



**Рисунок 1.** Электронные спектры O - этил - метилдитиофосфонатов непереходных металлов и меди (II) в хлороформе.

Спектры поглощения O - этил - метилдитиофосфонатов непереходных металлов в хлороформе приведены на рисунке. Интенсивность поглощения комплексов цинка, кадмия, ртути, серебра, меди (электронная конфигурация  $d^{10}$ ) монотонно убывает с увеличением длины волны.

## ОПТИМАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАБОРАТОРНЫХ АНАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ (В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ)

Тыщенко В.А.,<sup>а,б</sup> Занозин И.Ю.,<sup>а</sup> Спиридонова И.В.,<sup>а</sup>  
Бабинцева М.В.,<sup>а</sup> Занозина И.И.<sup>а,б</sup>

*<sup>а</sup>ПАО «Средневолжский научно-исследовательский институт  
по нефтепереработке», 446200, Новокуйбышевск, Научная, 1,  
e-mail: zanozinaii@svniinr.ru*

*<sup>б</sup>Самарский государственный технический университет,  
443100, Самара, Первомайская, 18*

Российский рынок поставщиков лабораторного оборудования насыщен зарубежными анализаторами и отечественными приборами для оценки качества нефти и нефтепродуктов. Задача оснащения химико-аналитической, испытательной или исследовательской лаборатории из-за множества модификаций типового оборудования и практически отсутствия маркетинговых исследований рынка продаж встает в ранг сложных. Кроме того, перед закупкой оборудования необходимо детальное изучение нормативной документации на объекты исследования с регламентируемыми показателями качества и диапазонами измеряемых величин; методы испытания, обеспечивающие точность и надежность измерений; анализаторы, аппаратно-программные комплексы, лабораторные установки, стенды и т.д.

Специалисты института основываясь на многолетнем опыте выполнения «ходовых» испытаний, аналитического сопровождения технологических процессов нефтепереработки, углубленных физико-химических исследованиях нефтей, как перерабатываемых на НПЗ РФ, так и добываемых на различных месторождениях страны, ближнего и дальнего зарубежья, и в зависимости от количества (несколько кг или 100 грамм) объекта, разрабатывают и реализуют Программы исследований с указанием методов, методических вариантов, приемов прогнозирования.

В настоящее время отечественные НПЗ успешно идут путем модернизации с вводом в эксплуатацию современных процессов, требующих сырья «особой чистоты». Поэтому лабораторный парк пополняется чувствительными анализаторами (импортными) для определения микросодержаний S-, O-, N-, Cl-содержащих соединений, металлов и др. Идеальная перспектива отраслевого аналитического контроля - организация центров компетенций по унификации методического и приборного обеспечения контроля качества сырья, технологических потоков и целевых товарных продуктов. Изучение перспективного нефтесырья – область деятельности научных центров.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ 1-МЕТИЛ-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛА МЕТОДОМ ВЭЖХ НА ПОРИСТОМ ГРАФИТИЗИРОВАННОМ УГЛЕРОДНОМ СОРБЕНТЕ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

Ульяновский Н.В., Косяков Д.С., Попов М.С.

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
163002, Архангельск, наб. Северной Двины, 17, e-mail: uluanovskij\_n@mail.ru*

1-метил-1Н-1,2,4-триазол (МТ) является одним из основных и наиболее стабильных конечных продуктов трансформации высокотоксичного ракетного топлива (1,1-диметилгидразина). В связи с этим, МТ может выступать в качестве своеобразного маркера загрязнения объектов окружающей среды в результате ракетно-космической деятельности, а разработка экспрессных, селективных и высокочувствительных методов его определения является весьма актуальной.

Существующие подходы к определению 1-метил-1Н-1,2,4-триазола методом ВЭЖХ в режиме обращено-фазовой и ионной хроматографии характеризуются низкими факторами удерживания ( $k' \leq 1$ ) аналита. В данном случае невозможно полное отделение от матрицы при анализе сложных объектов. Альтернативой обращено-фазовым неподвижным фазам является пористый графитизированный углеродный сорбент, характеризующийся смешанным механизмом удерживания.

Целью работы являлось разработка нового подхода к определению 1-метил-1Н-1,2,4-триазола методом ВЭЖХ с разделением на колонке Нурегcarb с последующим масс-спектрометрическим детектированием.

В ходе работы изучено поведение аналита на колонке Нурегcarb в зависимости от состава элюента, ионной силы и величины pH. Проведена оптимизация условий хроматографического разделения и масс-спектрометрического детектирования с применением химической ионизации при атмосферном давлении в режиме генерации положительных ионов.

Достигнутый предел обнаружения для 1-метил-1Н-1,2,4-триазола составляет 0,1 мкг/л без дополнительной стадии концентрирования.

Разработанный подход успешно апробирован на реальных объектах: природных водах и вытяжках из почв. Показано отсутствие мешающего влияния со стороны матрицы. Погрешность определения не превышает 20%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-60159 мол\_а\_дк

## КОМБИНИРОВАННЫЙ ПОРТАТИВНЫЙ ФОТОМЕТР

**Фабелинский Ю.И., Симакина Я.И.**

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,  
119991, Москва, Косыгина 19, e-mail: yana.igorevna@list.ru*

Количественное определение ионов металлов является серьезной проблемой, наиболее заинтересованными в решении которой являются медицина, экология, пищевая промышленность. Один из подходов – разработка тест-методов. При очевидных достоинствах этот подход ограничивается получением качественных или полуколичественных результатов, чего часто бывает недостаточно для решения многих практических задач. Другой подход основан на применении недорогих портативных приборов, позволяющих получать более точные результаты. В большинстве случаев такие приборы способны определять только узкий круг соединений или определение сопряжено с трудоемкой пробоподготовкой. Поэтому разработка подходов, сочетающих в себе многоэлементность анализа, простоту, приемлемую стоимость прибора, достаточно высокие достигаемые показатели аналитических характеристик, «неприхотливость» пробоподготовки, остается актуальным направлением.

Нами разработан универсальный фотометр для внелабораторного анализа. Устройство представляет собой приставку к вычислительному устройству на платформе WINDOWS – десктоп или ноутбук, имеющему интерфейс USB. Этот интерфейс обеспечивает как информационный обмен, так и питание постоянным током (+5 В; 500 мА). Фотометр построен на светодиодной технике и включает в себя фотометрическую головку для измерения коэффициента диффузного отражения, разработанную ранее [1], и фотометрическое устройство для определения коэффициента пропускания. Прибор влаго- и пылезащитного исполнения, что позволит работать в полевых условиях.

Проведены испытания фотометра, определены аналитические характеристики метода (чувствительность, воспроизводимость, динамический диапазон определяемых концентраций ионов) при определении токсичных металлов, в частности, меди, марганца, свинца на уровне не выше 0,1 мкг/мл в сложных объектах разработанными методами.

### ***Литература***

1. Щербакова Я.И., Михайлова А.В., Фабелинский Ю.И. Фотометр диффузного отражения. Полезная модель № 125337.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-01114\16.

## НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО КОНТРОЛЯ ТОКСИКО-ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ВОДЫ

Черкасова Т.А., Мизиев М.А., Куготова М.М.

*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,  
125047, Москва, Миусская пл., 9, e-mail: tagomed.miziev@mail.ru*

Используемые средства визуальной индикации в экспрессном анализе контроля состояния окружающей среды имеют достаточно большой разброс в диапазоне погрешностей определения<sup>1,2</sup>.

Новые твердофазные цветные индикаторы после оцифровки цвета и оценки точности методик экспрессного анализа были апробированы на ряде водных объектов. Показана возможность точного и быстрого определения токсико-экологического состояния воды различной природы непосредственно на объекте<sup>3,4</sup>.

**Таблица 1.** *Параметры точности определения pH с новым материалом*

pH	Хср.	ст.откл.	% отн.
pH ср. (в диапазоне значений 2-8)	2,05	0.03	1.4
	3,32	0.04	1.2
	4,96	0.03	0.6
	7,81	0.03	0.3

**Таблица 2.** *Параметры точности определения R, G, B с новым материалом*

pHср.	Хср.			ст.откл.			% отн.		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B
2,05	244	109	1.5	2.07	0.90	8.40	5.0	1.0	0.3
3,32	246	139	3.0	1.3	0.9	0.32	3.4	1.2	1.5
4,96	241	183	10	0.6	2.2	0.8	1.6	4.1	1.2
7,81	141	116	27	0.09	0.12	0.26	13.0	14.4	7.0

Оттенки цвета сохраняются в течение двух лет, индикаторы пригодны для много-разового использования в широком диапазоне температур.

### **Литература**

1. Островская В.М., Сергеев С.М., Шарапа О.В. Патент 2489715 РФ, 2013.
2. Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Логинова Л.П. и др. Вестник Харьковского национального университета. 2005. Химия. Вып.13(36). С. 67-82.
3. Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А., Кумпаненко И.В., Елинек А.В. Химическая физика, 2007, Т.26, №10, С.60-67
4. Климин О.А., Черкасова Т.А., Лейкин Ю.А. Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12, Вып.5, С.746-751

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Минобрнауки, 5.2598.2014/К.



## ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ БЭТА-АГОНИСТОВ В ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫХ СЕНСОРАХ

Чернышова В.Н., Бессонов О.И., Ермолаева Т.Н.

*Липецкий государственный технический университет,  
39860, Липецк, Московская 30, e-mail: [etn@stu.lipetsk.ru](mailto:etn@stu.lipetsk.ru)*

Изучена возможность использования полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО), синтезированными в виде сферических микро и наночастиц или пленок на поверхности электрода сенсора, предназначенного для определения бэта-агонистов (рактопамин, кленбутерол, сальбутамол) в пищевой продукции.

Оптимизированы условия синтеза пленок ПМО непосредственно на поверхности электрода пьезоэлектрического сенсора методами фотополимеризации и электрополимеризации. Показано, что на концентрацию поверхностных «сайтов» распознавания пленок, формируемым методом фотополимеризации влияют природа и концентрация функционального и кросс-мономеров, инициатора полимеризации. Отмечено, что наиболее высокими степенями импринтинга характеризуются электрогенерированные пленки ПМО на основе полипиррола или сополимера пиррола и анилина. Степень импринтинга  $\beta$ -агонистов оценивали методом пьезокварцевого микровзвешивания по разности между массой пленки ПМО до и после удаления молекулы темплата, а также по удельной концентрации молекулярных отпечатков ( $R$ , моль/см<sup>2</sup>) и концентрационной чувствительности сенсора ( $S$ , Гц · мл/нг). Оценка селективности сенсоров с помощью коэффициентов кросс-реактивности ( $CR$ ,%) показала возможность определения индивидуальных  $\beta$ -агонистов в присутствии  $\beta$ -лактамных антибиотиков и других соединений родственной структуры.

Изучены условия синтеза наночастицы ПМО рактопамина, кленбутерола и сальбутамола методами преципитации, микроэмульсионной и «core-shell» полимеризации. Оценена возможность использования для создания распознающего слоя сенсора нано- и микросфер ПМО рактопамина, кленбутерола и сальбутамола. Иммобилизацию частиц на поверхности сенсора осуществляли методом «spin-coating» из растворов, содержащих цианоакриловый эфир.

Сенсоры апробированы при анализе биологических жидкостей и мяса птицы, приведены метрологические характеристики (предел обнаружения, диапазон определяемых концентраций), оценена возможность регенерации распознающего слоя сенсора.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 13-03-97505.

## ЭНАНТИОМЕРЫ 3,3-ДИМЕТИЛ-1-(3,4-ДИМЕТОКСИФЕНИЛ)-3,4-ДИГИДРОФЕРРОЦЕНО[С]ПИРИДИНА

Чулаков Е.Н.,<sup>а</sup> Рожкова Ю.С.,<sup>б</sup> Плеханова И.В.,<sup>б</sup> Тумашов А.А.,<sup>а</sup> Садретдинова Л.Ш.,<sup>а</sup>  
Слепухин П.А.,<sup>а</sup> Шкляев Ю.В.,<sup>б</sup> Краснов В.П.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
620990, Екатеринбург, С.Ковалевской, 22, e-mail: chulakov@ios.uran.ru

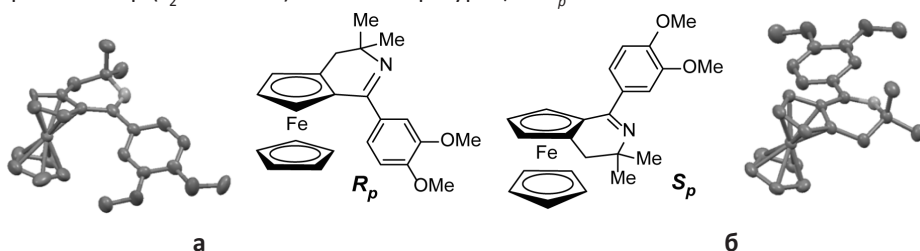
<sup>б</sup>Институт технической химии УрО РАН, 614013, Пермь, Академика Королева, 3

Планарно-хиральные ферроцены представляют интерес в качестве катализаторов различных асимметрических реакций.

Целью настоящей работы являлось получение энантиомеров 3,3-диметил-1-(3,4-диметоксифенил)-3,4-дигидроферроцено[с]пиридина. Исходный ферроценопиридин получен взаимодействием 2-метил-1-ферроценилпропан-1-ола с 3,4-диметоксифензонитрилом в условиях катализа  $\text{MeSO}_3\text{H}$ .

Разделение рацемической смеси проводили методом хиральной ВЭЖХ: колонка Chiralcel OD-H (250×20 мм), детектирование при 230 нм, скорость потока элюента 10 мл/мин, элюент гексан-*i*PrOH–MeOH 50:0.8:0.2. Времена удерживания энантиомеров составили 25.0 и 29.3 мин. В результате разделения индивидуальные энантиомеры (*ee* >99.8 %) были получены с выходами 32 и 34%.

Абсолютную конфигурацию энантиомеров определяли методом PCA (рис. 1). Согласно полученным данным, первый изомер ( $\tau_1$  25.0 мин) имеет конфигурацию  $R_p$ , а второй изомер ( $\tau_2$  29.3 мин) имеет конфигурацию  $S_p$ .



**Рисунок 1.** PCA первого (а) и второго (б) энантиомеров 3,3-диметил-1-(3,4-диметоксифенил)-3,4-дигидроферроцено[с]пиридина

Энантиомеры производного ферроцено[с]пиридина могут быть использованы для создания на их основе катализаторов асимметрического синтеза.

**ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ,  
НА РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОМ МАГНИТНОМ СПЕКТРОМЕТРЕ**

**Шабанова И.Н., Трапезников В.А., Терехова Н.С., Чаусов Ф.Ф.**

*Физико-технический институт УрО РАН,  
42600, Ижевск, Кирова, 132, e-mail: xps@fti.udm.ru*

Одна из основных существующих в настоящее время гипотез формирования материалов основана на межатомном взаимодействии исходных компонентов и их содержании. Главная роль в диагностике материалов принадлежит рентгеновским методам. В связи с этим приобретает особую актуальность развитие метода рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС).

Контроль на атомном уровне промежуточных и конечных результатов создания новых материалов с улучшенными характеристиками проводился на рентгеноэлектронном магнитном спектрометре. В настоящее время в мире создаются электростатические электронные спектрометры. Магнитные спектрометры раньше создавались в Швеции под руководством Нобелевского лауреата К.Зигбана, но после его смерти это направление исчезло. В России оно сохранилось под руководством ученика К.Зигбана профессора В.А.Трапезникова.

Магнитный анализатор конструктивно отделен от вакуумной камеры спектрометра, что позволяет применять различные способы воздействия на образец (от температуры жидкого гелия, до температур плавления металлов), сопровождающиеся интенсивным выделением агрессивных газовых потоков без ущерба для фокусирующих свойств прибора. В магнитных спектрометрах имеет место постоянство светосилы, разрешающей способности во всей энергетической области, включая спектры валентных полос.

В работе методом рентгеноэлектронной спектроскопии на приборе с магнитным энергоанализатором изучались полимерные материалы, модифицированные металл/углеродными наноструктурами. Был определен оптимальный состав и концентрация металл/углеродных наноструктур для максимального изменения структуры и улучшения эксплуатационных свойств изученных материалов.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН 2015-2017 гг., проект 15-9-2-50.

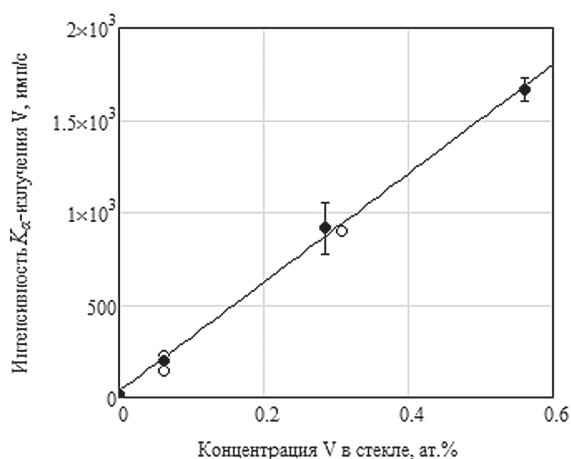
## РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ЛИТИЙ-БОРАТНЫХ СТЕКОЛ

**Шавкунова А.Е., Шардаков Н.Т.***Уральский федеральный университет,  
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: shavkunova-ae@yandex.ru*

Цель работы состояла в исследовании возможности использования рентгенофлуоресцентного метода анализа для определения состава боратных стекол.

Была изучена зависимость интенсивности рентгенофлуоресцентного излучения от атомной доли Al, Si, Ti, V, Mn и Fe, введенных в литий-боратное стекло  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  виде отдельных оксидов или в виде их смеси – стандартного образца шамота соK2г.

Показано, что интенсивность рентгенофлуоресцентного излучения элементов, введенных в стекло виде отдельных оксидов, линейно зависит от атомной доли этих элементов



**Рисунок 1.** Зависимость интенсивности VК $\alpha$ -излучения от атомной доли ванадия в стекле  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ; ● – ванадий вводился в виде оксида V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; ○ – ванадий вводился в виде оксидов V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или VO<sub>2</sub>; — градуировочный график, построенный по данным для V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

## ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЦЕТИЛЦИСТЕИНА НА КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ С ВКЛЮЧЕННЫМИ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНАМИ

Шайдарова Л.Г., Гедмина А.В., Челнокова И.А., Демина В.Д., Будников Г.К.

*Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Химический институт  
им.А.М. Бутлерова, 420008, Казань, Кремлевская 18, e-mail: anna.gedmina@mail.ru*

Ацетилцистеин (АЦ) является широко распространенным лекарственным средством, применяющимся в клинической практике в качестве отхаркивающего и противовоспалительного препарата. В связи с ростом количества препаратов, в том числе содержащих АЦ, создание и внедрение более совершенных и экспрессных методов контроля состава и качества лекарственных препаратов является актуальной задачей.

В настоящей работе изучено электрохимическое окисление ацетилцистеина на электроде из стеклоуглерода (СУ), модифицированном металлофталоцианинами (МРС). Имобилизацию МРС на поверхности электрода осуществляли, используя метод электрохимической полимеризации из комплексов тетрасульфофталоцианина никеля (II), образованием самоорганизующихся монослоев фталоцианинов железа (II), а также композитных полимерных пленок из полианилина с включенными тетрасульфофталоцианином меди (II).

Установлено, что наибольший электрокаталитический эффект, выраженный в многократном приросте тока окисления медиатора в присутствии АЦ, наблюдается на ХМЭ с самоорганизующимся монослоем фталоцианина железа (II), образующимся вследствие аксиального взаимодействия макромолекулы с самоорганизующимся слоем 4-меркаптопиридина на частицах золота, осажденных на СУ (FePc-MPyg-Au-SU). Предложена схема механизма и рассчитаны кинетические параметры электроокисления АЦ на электроде FePc-MPyg-Au-SU. Определены условия формирования самоорганизующегося монослоя фталоцианина железа (II), при которых регистрируется максимальный электрокаталитический эффект.

Разработан способ вольтамперометрического определения АЦ на электроде FePc-MPyg-Au-SU. Нижняя граница определяемых содержаний АЦ составляет  $5 \times 10^{-7}$  М. Предложенный способ был использован для определения АЦ в лекарственных средствах.

## АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ КОФЕИНА НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ КОМПОЗИТОМ НА ОСНОВЕ СМЕШАНОВАЛЕНТНЫХ ОКСИДОВ РУТЕНИЯ И КОБАЛЬТА В УСЛОВИЯХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ИНЖЕКЦИОННОГО АНАЛИЗА

Шайдарова Л.Г., Челнокова И.А., Ильина М.А., Будников Г.К.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, химический Институт  
им. А.М.Бутлерова, 420008, Казань, Кремлевская, 18,  
e-mail: Degteva\_marina@rambler.ru

Анализ в потоке жидкости является одним из распространенных способов автоматизации процесса. В последнее время в лабораторной практике стали широко применять различные варианты проточных методов анализа, в том числе последовательный инъекционный анализ (SIA). Использование химически модифицированных электродов (ХМЭ) в качестве амперометрического детектора в проточной системе позволяет проводить высокочувствительное определение аналитов.

Изучена электрокаталитическая активность композита на основе оксидов рутения и кобальта ( $\text{RuO}_x\text{-CoO}_x$ ), осажденного на поверхности планарного углеродного электрода (ПЭ), при электроокислении кофеина в стационарном режиме и в условиях SIA.

В нейтральной среде на немодифицированном ПЭ кофеин окисляется в далекой области потенциалов (при  $E > 1.50$  В). Установлено, что композит  $\text{RuO}_x\text{-CoO}_x$ , электроосажденный на поверхность ПЭ, проявляет каталитическую активность при окислении кофеина. Использование ХМЭ ведет к уменьшению перенапряжения окисления кофеина и увеличению тока по отношению к току модификатора.

Показана возможность использования электрода  $\text{RuO}_x\text{-CoO}_x\text{-ПЭ}$  в качестве амперометрического детектора в условиях SIA. Изучено влияние гидродинамических и электрохимических параметров проточной системы на величину аналитического сигнала. На основе полученных данных установлены рабочие условия регистрации SIA-сигнала на ХМЭ. Линейная зависимость SIA-сигнала от концентрации кофеина наблюдается в интервале от  $5 \times 10^{-7}$  до  $5 \times 10^{-3}$  М. Следует отметить высокую сходимости результатов анализа в проточной системе ( $S_r < 2.0$  %). Разработанный способ использован для определения кофеина в лекарственных средствах.

Полученные результаты указывают на преимущества SIA по сравнению с другими проточными методами, которые проявляются в значительном уменьшении расхода фоновых электролита и аналита, а так же в увеличении чувствительности метода.

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ АЭС-ИСП С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ

Шилова А.В., Киреева Т.В., Дроздов А.В.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,  
644040, Омск, Нефтезаводская, 54, e-mail: anya\_nauka@mail.ru*

Вольфрамированные оксиды циркония и алюминия с нанесенными на их поверхность дисперсными частицами платины, относятся к числу бифункциональных катализаторов, получивших широкое распространение в промышленной нефтепереработке. Каталитические и кислотные свойства катализаторов сильно зависят не только от природы модифицирующего аниона и металлического компонента, но и от их содержания<sup>1,2</sup>. В связи с этим разработка методики количественного анализа катализаторов состава Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> и Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является актуальной задачей.

В ходе проведенных исследований были выбраны условия разложения исследуемых катализаторов под действием микроволнового излучения и определения содержания вольфрама и платины в полученных растворах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Было установлено, что появление фазы WO<sub>3</sub> в катализаторах с содержанием вольфрамат-анионов более 20 % мас., приводит к ухудшению их растворимости в условиях микроволнового нагрева.

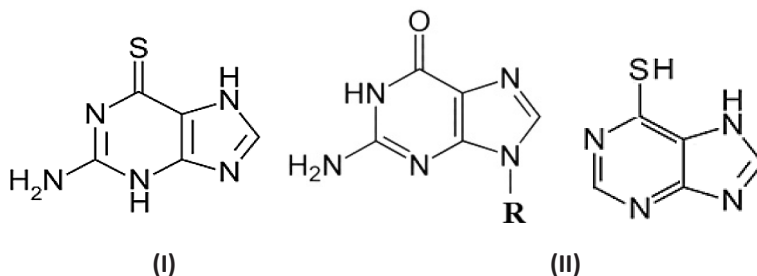
На примере сухой модельной смеси состава Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показано, что относительная погрешность определения платины и вольфрама методом АЭС-ИСП в выбранных условиях анализа не превышает 2%, относительное стандартное отклонение составляет не более 0,02.

### **Литература**

1. Лавренов А.В., Басова И.А., Казаков М.О., Финевич В.П., Бельская О.Б., Булучевский Е.А., Дуплякин В.К. // *Российский химический журнал*. 2007. №4. С.75-85.
2. Кузнецова Л.И., Казбанова А.В., Кузнецов П.Н. // *Нефтехимия*. 2013. Т.53. №5. С.364-368.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
ПРОИЗВОДНЫХ ПУРИНА С АНТИВИРУСНОЙ  
И ЦИТОСТАТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ**Шпигун Л.К., Андрюхина Е.Ю., Протасов А.С.*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: shpigun@igic.ras.ru*

Соединения пуринового ряда играют важную роль в биологических процессах и применяются в качестве ценнейших лекарственных средств. Эти вещества обладают широким спектром фармакологического действия (терапевтическим эффектом). В последние годы возрастающий интерес вызывают синтетические аминопроизводные пурина, обладающие специфической антивирусной активностью – ацикловир и его аналоги (I), а также серусодержащие производные пурина (анти-пурины) химиотерапевтического действия (II):



В связи с тем, что эти вещества токсичны и имеют побочные эффекты, в частности анти-пурины могут способствовать развитию миелосупрессии, большое значение имеет необходимость контролировать их содержание в фармацевтических препаратах. Использование автоматизированных методов проточного электроанализа представляется одним из наиболее эффективных методологических подходов к решению этой проблемы.

В данном сообщении описывается новый проточно-инжекционный метод с амперометрическим детектированием производных пурина (I) и (II) в жидких пробах. Метод основан на способности этих веществ к необратимому окислению на углесталловом электроде, предварительно активированном методами ультразвуковой и электрохимической обработки. Производительность разработанного метода составляет 75 определений в час при объеме пробы 500 мкл.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН, 8.



## ВЫБОР ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА ДЛЯ ИСП-АЭС АНАЛИЗА СУЛЬФИДНОГО СЫРЬЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Шуняев К.Ю., Евдокимова О.В., Печищева Н.В., Майорова А.В.**

*Институт металлургии УрО РАН,  
620016, Екатеринбург, Амундсена, 101, e-mail: k\_shun@mail.ru*

Одним из популярных методов улучшения точности и воспроизводимости результатов анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой является внутренняя стандартизация. Затраты труда, времени, расходных материалов при экспериментальном подборе внутреннего стандарта (IS) можно снизить, если использовать термодинамическое моделирование.

В работе<sup>1</sup> был осуществлен выбор оптимального способа подготовки проб сульфидного сырья цветных металлов к ИСП-АЭС анализу, проведен выбор спектральных линий аналитов. Целью данной работы являлась оценка с помощью термодинамического моделирования матричного влияния и эффективности использования IS для компенсации флуктуаций операционных параметров ИСП-АЭС спектрометра при определении компонентов сульфидного сырья цветных руд: Ag, Au, Si, Fe, Cu, Co, Ni, S, Ca, Mg.

В качестве моделируемой системы был взят раствор, полученный после пробоподготовки образцов медной/полиметаллической руды с усредненным химическим составом. С помощью программного комплекса «Терга» был рассчитан равновесный состав плазмы при варьировании операционных параметров ИСП-АЭС спектрометра (температуры плазмы  $T$  (5500-8500 K); расхода пробподающего потока аргона  $V_{Ar}$  (0.6 - 1.0 дм<sup>3</sup>/мин) и скорости подачи раствора  $V_n$  (1.2-1.8 см<sup>3</sup>/мин)). Были рассчитаны относительные величины интенсивностей аналитических сигналов в отсутствие и присутствии различных внутренних стандартов  $I/I_{IS}$ , выбраны IS, использование которых приводит к наименьшему изменению этих величин при варьировании операционных параметров.

Для микрокомпонентов (Ag, Au, Co) было проведено прогнозирование матричных влияний со стороны макрокомпонентов, входящих в состав руд, а также в состав компонентов для сплавления. Получены зависимости рассчитанных значений степени матричного влияния от концентрационных избытков макрокомпонентов.

### **Литература**

1. Майорова А.В., Печищева Н.В., Шуняев К.Ю. *Бутлеровские сообщения*, 2015, **44(11)**, 79-86.

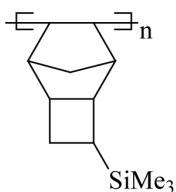
Работа выполнена в рамках Программы УрО РАН, проект 15-11-3-35.

## ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ТРИЦИКЛОНОНЕНОВ

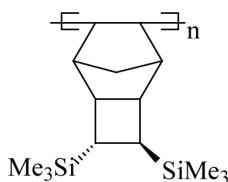
**Якубенко Е.Е., Бермешев М.В., Королев А.А., Курганов А.А.**

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

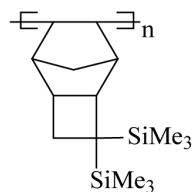
Изучена термодинамика сорбции органических соединений сорбентами на основе впервые синтезированных кремнийсодержащих трициклононенов, которые использовались в качестве стационарной фазы для капиллярных колонок в газовой хроматографии.



поли(3-  
триметилсилил три-  
циклононен-7)  
(сорбент I)



поли(3,4-  
бис(триметилсилил) трици-  
клононен-7)  
(сорбент II)



поли(3,3-  
бис(триметилсилил)  
трициклононен-7)  
(сорбент III)

Рассчитанные энтальпия и энтропия сорбции легких углеводородов, а также органических соединений различных классов на сорбентах I и III сопоставимы. Минимальные значения энтальпии сорбции для всех изученных сорбатов получены на колонке с сорбентом II. Это согласуется также с меньшим временем удерживания сорбатов на этой колонке и ее более высокой эффективностью, по сравнению с колонками с сорбентами I и III.

**Таблица 1.** Энтальпия и энтропия сорбции различных органических соединений

	поли(3-триметилсилил трициклононен-7)		поли(3,4-бис(триметилсилил) трициклононен-7)		поли(3,3-бис(триметилсилил) трициклононен-7)	
	$\Delta H$ кДж/моль	$\Delta S$ Дж/моль*К	$\Delta H$ кДж/моль	$\Delta S$ Дж/моль*К	$\Delta H$ кДж/моль	$\Delta S$ Дж/моль*К
метан	-15,7	-41,5	-10,5	-27,0	-15,3	-39,8
этан	-37,3	-91,1	-36,5	-93,4	-35,4	-86,0
пропан	-36,5	-75,6	-32,5	-69,2	-33,7	-68,4
изо-бутан	-41,9	-82,0	-36,8	-73,0	-38,4	-72,7
бутан	-43,3	-83,2	-38,0	-74,5	-39,6	-74,2
бензол	-47,4	-66,9	-38,1	-47,7	-42,4	-55,3
циклогексан	-51,3	-73,6	-43,1	-57,7	-48,9	-69,4
гексан	-52,6	-77,7	-44,9	-63,5	-51,2	-75,2
МЭК	-42,8	-60,3	-32,8	-36,9	-38,8	-49,5





# **ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ**

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СЕЛЕКТИВНЫХ МОДУЛЯТОРОВ АНДРОГЕННЫХ РЕЦЕПТОРОВ В МОЧЕ

**Азарян А.А.<sup>а</sup>, Темердашев А.З.<sup>а</sup>, Светличная Е.В.<sup>б</sup>, Кальницкий А.Г.<sup>в</sup>**

<sup>а</sup>Кубанский государственный университет,  
350040, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail: lis\_\_ka@mail.ru

<sup>б</sup>«Наркологический диспансер» министерства здравоохранения,  
350080, Краснодар, Тюляева, 16

<sup>в</sup>Региональное управление федеральной службы по контролю за оборотом  
наркотиков по Краснодарскому краю, 350033, Краснодар, Ленина, 88

Селективные модуляторы андрогенных рецепторов являются новым классом соединений, получивших широкое распространение в спорте высоких достижений в качестве допинг-агентов, как замена известным анаболическим стероидам<sup>1,2</sup>.

Несмотря на то, что на сегодняшний день данные соединения уже внесены в список запрещенных ВАДА препаратов, данные об их кинетике выведения практически отсутствуют. При этом большинство известных селективных модуляторов андрогенных рецепторов не могут быть определены и идентифицированы с использованием методов газовой хроматографии и газовой хромато-масс-спектрометрии ввиду их термолабильности<sup>3</sup>.

Нами предложен способ УВЭЖХ-ЭРИ-МС/МС определения некоторых селективных модуляторов андрогенных рецепторов в моче, отличающийся экспрессностью, точностью и надежностью определения.

### **Литература**

1. Grata E., Perrenoud L., Saugy M., Baume N. *Forensic Science International*, 2011, **213**, 104.
2. Hansson A., Knych H., Stanley S., Thevis M. *Drug Testing and Analysis*, 2015, **7**, 673.
3. Hansson A., Knych H., Stanley S., Thevis M. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2016, **30**, 833.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания Минобрнауки РФ, проект 4.873.2014/К, и финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-02453 А на научном оборудовании ЦКП КубГУ.

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОВЫЕ  
МАТРИЦЫ ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭКОТОКСИКАНТОВ В ВОЗДУХЕ, ОСНОВАННОГО НА  
ХРОМАТОМЕМБРАННОМ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ**

**Бугайченко А.С.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Россия, 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26,  
e-mail: alexandrastepanjuk@gmail.com*

На сегодняшний день для контроля загрязнителей на уровне предельно допустимых и фоновых концентраций в объектах окружающей среды и промышленных выбросах хроматомембранный вариант газовой экстракции является одним из наиболее эффективных<sup>1</sup>.

В работе рассмотрены закономерности хроматомембранной жидкостной хемосорбции экотоксикантов на примере ацетона и метилэтилкетона из потока газовой фазы в бипористых политетрафторэтиленовых матрицах, макропоры которых заполнены абсорбирующим раствором, а микропоры, по которым проходит поток газовой фазы, содержат адсорбционно-активный по отношению к выделяемым веществам материал.

Хроматомембранная абсорбция на композиционных матрицах легла в основу разработанной схемы определения микроконцентраций ацетона в воздухе при фотометрическом определении продукта взаимодействия ацетона с салициловым альдегидом в щелочной среде. Методика позволяет определять ацетон в атмосферном воздухе, начиная с уровня концентрации 0,1 мг/м<sup>3</sup> (0,3 ПДК), с относительной погрешностью менее 25 % при продолжительности стадии абсорбционного выделения 10 минут (расход анализируемого воздуха 0,5 л/мин).

***Литература***

1. Moskvina L.N., Rodinkov O.V. Continuous chromatomembrane headspace analysis. // J. Chromatogr. A. 1996. V. 725, № 3. P. 351.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 09-03-00011а.

## ПОВЕДЕНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ДНК-СЕНСОРА В ИССЛЕДОВАНИЯХ КАЧЕСТВА ВОДЫ

**Бутусов Л.А.,<sup>а</sup> Николаева Ю.А.,<sup>а</sup> Курилкин В.В.,<sup>а</sup> Наговицын И.А.,<sup>б,в</sup> Чудинова Г.К.<sup>б,г</sup>**

<sup>а</sup>Российский университет дружбы народов,  
117198, Москва, Миклухо-Маклая, 6, e-mail: leonid.butusov@ya.ru

<sup>б</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, Вавилова, 38

<sup>в</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991, Москва, Косыгина, 4

<sup>г</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,  
115409, Москва, Каширское шоссе, 31

ДНК-сенсоры являются перспективными технологиями для множества областей, успешно применяются преимущественно в медицине.

Успешно изучена возможность применения в экологической экспертизе оптического флуоресцентного ДНК сенсора, сформированного на поверхности монокристаллического кремния.<sup>1</sup>

На сенсоре зарегистрирована флуоресценция полярных и неполярных соединений: бензола, фенола, фенолформальдегида, антрацена.

Изменение интегральной интенсивности флуоресценции при концентрациях выше и ниже ПДК ( $10^{-3}, 10^{-6}, 10^{-9}$  моль/л) в случае полярных фенола и фенолформальдегида не имеет никакой линейной зависимости, что не дает однозначной интерпретации результатов использования ДНК-сенсоров для анализа подобных соединений.

Изменение интегральной интенсивности в зависимости от концентрации для неполярного бензола дает линейную зависимость, что позволяет как качественно, так и количественно определять бензол в воде.

Антрацен имеет ультра малую растворимость в воде и не дает линейной зависимости флуоресценции от его концентрации в растворе. Более того, интегральная интенсивность флуоресценции антрацена в 3-4 раза сильнее, чем у других исследованных соединений.

**Таблица 1.** Интегральная интенсивность флуоресценции образцов на ДНК сенсоре

Концентрация, моль/л	Фенол	Фенолформальдегид	Бензол	Антрацен
$10^{-3}$	101,6014	255,1737	178,3842	7619,7366
$10^{-6}$	1566,937	273,4825	180,7167	10011,3961
$10^{-9}$	627,5836	241,6479	261,008	8396,8348

### Литература

1. Гаджиев Т.Т., Наговицын И.А., Чудинова Г.К. «Фотовольтаические и оптические свойства композитных пленок 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина и графена» // *Прикладная физика*, 2012, №6, с. 29-33.



## **ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО МЕТОДА ДЛЯ АНАЛИЗА ОТЛОЖЕНИЙ, ОБРАЗОВАННЫХ В СИСТЕМАХ ГОРЯЧЕГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ**

**Васильева Л.В., Васильев А.М.**

*Кубанский государственный университет,  
350040, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail: lada4592007@gmail.com*

Образование отложений в системах горячего водоснабжения непрерывный и длительный процесс, приводящий к нарушению работы оборудования. В то же время изучение отложений позволяет судить об экологической обстановке местности в связи с тем, что состав отложений представляет долговременную картину химического состава подземных вод.

Исследования элементного состава отложений, образовавшихся в системах горячего водоснабжения ряда предприятий Краснодарского края, выполнены методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре ARL Perform'x 4200C («Термо», США). Обработка полученных данных проводилась с помощью программного обеспечения UniQuant компании Thermo Scientific методом фундаментальных параметров. Программа использует 122 выбранных линии для определения пика и интенсивности и обеспечивает анализ 79 элементов в неизвестных пробах любой матрицы при помощи комплексных математических алгоритмов. Эти алгоритмы позволяют корректировать эффекты матрицы, а также межэлементные влияния, и получать точные и воспроизводимые количественные результаты анализа в широком динамическом диапазоне концентраций, от уровней ppm до 100%.

В качестве образца контроля правильности измерений концентраций исследуемых элементов использовался стандартный образец (ГСО 2507-83-2509-83), в котором аттестовано содержание 39 химических элементов. Сравнение результатов элементного анализа, полученного методом РФА, показало удовлетворительную сходимость с паспортными данными, что позволило нам использовать метод фундаментальных параметров для изучения элементного состава отложений.

Исследования элементного состава отложений методом РФА обеспечили возможность получения информации о содержании более 35 химических элементов, отражающих специфику природных вод и использовать эти данные в качестве индикатора окружающей среды Краснодарского края и оценки состояния теплотехнического оборудования.

Работа выполнена на научном оборудовании ЦКП КубГУ.

## АНАЛИЗ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ АЭС-ИСП В СОЧЕТАНИИ С МИКРОВОЛНОВОЙ ПРОБОПОДГОТОВКОЙ

**Вячеславов А.В.,<sup>а,б</sup> Бичаев В.Б.,<sup>а</sup> Ивахнюк Г.К.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Центральный научно-исследовательский институт "Прометей"  
им. акад. И.В. Горынина, 191015, Санкт-Петербург, Шпалерная, 49,  
e-mail: avyacheslavov@icloud.com

<sup>б</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26

Описана методика анализа вольфрамсодержащих твердых сплавов различного состава и происхождения (вторичное сырье) на содержание хрома, тантала, кобальта, никеля, железа, цинка, меди, ниобия, титана и кремния методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) с использованием ступенчатого микроволнового нагрева в процессе пробоподготовки.

Эксперименты выполнены с использованием автоклавной микроволновой системы «Speedwave four» (Berghof Products, Германия) для растворения проб и ИСП-спектрометра «Optima 7300 DV» (Perkin Elmer Corporation, США).

В результате проведенных экспериментов подобран состав раствора для полного растворения проб твердых сплавов, без использования фтористоводородной кислоты, обеспечивающий перевод в раствор всех определяемых элементов. Оптимизированы условия микроволнового воздействия и температурно-временные режимы разложения проб. Время пробоподготовки с использованием предложенного состава реакционной смеси составляет – 25 мин, время набора температуры 10 мин.

Подобраны аналитические линии определяемых элементов свободные от спектральных помех, с использованием модельных растворов выявлены потенциальные спектральные влияния, а так же учтены влияния неспектрального характера.

Правильность результатов определения Cr, Ta, Co, Ni, Fe, Zn, Cu, Nb, Ti, Si контролировали методом добавок, варьированием навески, а так же сопоставлением с данными, полученными другими методами анализа.

Предлагаемая методика характеризуется правильностью, относительная погрешность определения 0,01-10 % масс. элементов не превышает 3%; позволяет уменьшить расход концентрированных кислот в 2-5 раз, по сравнению с используемыми в настоящее время методами, исключить применение HF в процессе пробоподготовки для растворения труднорастворимых карбидов.

## МИКРОВОЛНОВАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА В АНАЛИЗЕ ТУГОПЛАВКИХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ МЕТОДОМ АЭС-ИСП

**Вячеславов А.В., Бичаев В.Б., Титова А.Д.**

*Центральный научно-исследовательский институт "Прометей" и  
м. акад. И.В. Горынина, 191015, Санкт-Петербург, Шпалерная, 49,  
e-mail: avyacheslavov@icloud.com*

Описана методика ступенчатого автоклавного микроволнового растворения проб тугоплавких металлов на примере коррозионностойких сплавов на основе титана для последующего определения содержания рутения, бора, алюминия, ванадия, молибдена, циркония, марганца, хрома, железа, меди, ниобия и кремния методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Эксперименты выполнены с использованием автоклавной микроволновой системы «Speedwave four» (Berghof Products, Германия) для растворения проб и ИСП-спектрометра «Optima 7300 DV» (Perkin Elmer Corporation, США).

В результате проведенных экспериментов подобран состав раствора для полного растворения проб, обеспечивающий переведение в раствор всех определяемых элементов. Оптимизированы условия микроволнового воздействия и температурно-временные режимы разложения проб. Время пробоподготовки с использованием предложенного состава реакционной смеси составляет – 31 мин, время набора температуры 7 мин.

Подобраны аналитические линии определяемых элементов свободные от спектральных помех, с использованием модельных растворов выявлены потенциальные спектральные влияния.

Правильность результатов определения рутения контролировали методом добавок, для остальных элементов - варьированием навески, а так же сопоставлением с аттестованным значением для стандартных образцов и с данными, полученными другими методами анализа.

Предлагаемая методика характеризуется правильностью, относительная погрешность определения 0,001-15 % масс. элементов не превышает 5%; позволяет уменьшить расход концентрированных кислот в 5-10 раз, существенно сократить время анализа по сравнению с используемыми в настоящее время методами.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРА РАССЕЯННОГО ПРОБОЙ НЕОДНОРОДНОГО  
ИЗЛУЧЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ТРУБКИ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО****Гармай А.В., Осколок К.В.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119992, Москва, Ленинские горы, 1-3, e-mail: andrew-garmay@yandex.ru*

Рассеянное пробой первичное рентгеновское излучение, а именно его характеристическая составляющая, часто используют в рентгенофлуоресцентном (РФ) анализе в качестве внутреннего стандарта<sup>1</sup> и для получения дополнительной информации об анализируемом образце<sup>2</sup>. Использование некогерентного рассеяния может вызвать трудности, так как в соответствующий пик в спектре большой вклад вносит многократное рассеяние, которое не поддается аналитическому описанию, но моделируется методом Монте-Карло<sup>3</sup>. Полученное в работе<sup>4</sup> аналитическое выражение для отношения интенсивности жёсткого характеристического излучения рентгеновской трубки (РТ), двукратно и однократно некогерентно рассеянного лёгкими химическими элементами, не позволяет получить распределение этого отношения для тормозного излучения в широком диапазоне длин волн. Такое распределение может нести полезную информацию о недетектируемых элементах пробы.

Целью настоящей работы является моделирование спектра неоднородного излучения РТ, одно- и двукратно рассеянного пробой, методом Монте-Карло. Для расчёта спектра излучения РТ использован алгоритм<sup>5</sup>. Вычисленные спектры рассеянного излучения скорректированы с учётом эмпирической зависимости аппаратной чувствительности РФ-спектрометра *Спектроскан Макс-С* (НПО «Спектрон», Россия) от длины волны. Адекватность результатов моделирования подтверждена сравнением рассчитанных спектров с экспериментальными, измеренными для массивного образца ПТФЭ и образцов фильтровальной бумаги с нанесенными на нее в различном количестве растворами солей переходных металлов.

***Литература***

1. Бахтиаров А.В. // Завод. лабор. 2009. Т. 75. № 9. С. 3.
2. Цветянский А.Л., Еритенко А.Н. // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 1. С. 4.
3. Van Gysel M., Lemberge P., Van Espen P. // X-ray spectrom. 2003. V.3 2. N2. P. 139.
4. Dumond J.W.M. // Phys. Rev. 1930. V. 36. N12. P. 1685.
5. Finkelshtein A.L., Pavlova T.O. // X-ray spectrom. 1999. V. 28. N1. P. 27.

## НОВЫЕ УРАВНЕНИЯ СВЯЗИ С ТЕОРЕТИЧЕСКИМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ ОБЪЕКТОВ

**Гармай А.В., Осолок К.В., Моногарова О.В.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119992, Москва, Ленинские горы, 1-3, e-mail: andrew-garmay@yandex.ru*

Относительные интенсивности характеристического излучения элементов часто используют для нивелирования влияния нестабильности первичного излучения, морфологии пробы и т.д. на результаты рентгенофлуоресцентного (РФ) анализа многоэлементных объектов<sup>1-3</sup>. Существующие способы требуют большого количества образцов сравнения, сложных уравнений связи с большим числом параметров, получения тонкослойных образцов и т.д. Трудности вызывает и учет недетектируемых элементов<sup>4</sup> (НЭ).

В данной работе развивается предложенный нами ранее<sup>5</sup> способ, основанный на использовании отношений интенсивностей РФ линий  $I_i/I_j$ . Зависимость  $I_i/I_j$  от отношения концентраций элементов  $C_i/C_j$  квазилинейна в интервале нескольких порядков, а ее параметры часто линейно связаны с концентрацией других элементов. Использование зависимости отношения интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного пробой характеристического первичного излучения ( $I_{\text{ког.}}/I_{\text{неког.}}$ ) от суммарного содержания НЭ  $C_{\text{недет.}}$ , параметры которой часто линейно зависят от отношения концентраций детектируемых элементов, способствует повышению точности определения. Для анализа предложено использовать систему уравнений

$$\begin{cases} I_i/I_j = (a_{0,ij} + \sum a_{1,ij,k} \cdot C_k) \cdot C_i/C_j + (b_{0,ij} + \sum b_{1,ij,k} \cdot C_k) \\ I_{\text{ког.}}/I_{\text{неког.}} = (a_{0,\text{расс.}} + \sum a_{1,\text{расс.},ij} \cdot C_i/C_j) \cdot C_{\text{недет.}} + (b_{0,\text{расс.}} + \sum b_{1,\text{расс.},ij} \cdot C_i/C_j) \end{cases}$$

с условием  $\sum C_j = 1$ . Полученные уравнения связи учитывают матричные эффекты и присутствие НЭ, отличаются простой формой и минимумом параметров ( $a$ ,  $b$ ). Предложенный способ не уступает по точности существующим, но позволяет проводить анализ, в том числе безэталоный, многоэлементных проб сложной формы и образцов с высоким содержанием НЭ. Его адекватность проверена при анализе сталей и оксидных материалов.

### **Литература**

1. Бахтияров А.В. *Завод. лабор.*, 2009, **75** (9), 3.
2. Ильин Н.П. *Журн. аналит. химии*, 2011, **66** (10), 1012.
3. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. *Завод. лабор.*, 2008, **74** (3), 19.
4. Дуймакаев Ш.И., Цветянский А.Л. *Завод. лабор.*, 1984, **50** (11), 20.
5. Осолок К.В., Гармай А.В., Моногарова О.В. *Вестник Моск. Ун-та. Сер. 2, Хим.*, 2014, **55** (1), 10.

## ВЭЖХ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ИНСУЛИНОПОДОБНЫХ ФАКТОРОВ МЫШЕЧНОГО РОСТА

**Горшенина А.В.,<sup>а</sup> Темердашев А.З.,<sup>а</sup> Светличная Е.В.,<sup>б</sup> Лабутин А.В.<sup>в</sup>**

<sup>а</sup>Кубанский государственный университет,  
350040, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail: nastasia-g@yandex.ru

<sup>б</sup>«Наркологический диспансер» министерства здравоохранения,  
350080, Краснодар, Тюляева, 16

<sup>в</sup>«Томский областной наркодиспансер», 634000, Томск, Лебедева, 4

До недавнего времени наиболее популярными классами соединений, применяющихся для мышечного роста, являлись анаболические стероиды, прогормоны, а также традиционные факторы мышечного роста, например, инсулин. Но последние 10 лет активно развивается направление получение искусственных факторов мышечного роста, например, низкомолекулярных пептидов с молекулярной массой до 5 кДа<sup>1-3</sup>.

Нами рассмотрены некоторые наиболее популярные пептиды, присутствующие, на сегодняшний день, на рынке, а также способы их УВЭЖХ-ЭРИ-МС/МС определения с использованием ОФ-ВЭЖХ как в классическом варианте, так и в варианте "Wrong-way" round ionization, а также в режиме гидрофильной ВЭЖХ. Показано, что оптимальным является применение различных режимов ОФ-ВЭЖХ.

### **Литература**

1. Timms M., Hall N., Levina V., Vine J., Steel R. *Drug Testing And Analysis*, 2014, **6**, 985.
2. Cox H.D., Hughes C.M., Eichner D. *Drug Testing And Analysis*, 2015, **7**, 439.
3. Thevis M., Thomas A., Pop V., Schänzer W. *Journal of Chromatography A*, 2013, **1292**, 38.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания Минобрнауки РФ, проект 4.873.2014/К, и финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-02453 А, на научном оборудовании ЦКП КубГУ.

## ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИТАМИНА С

**Грачёва К.А.**

*Тверской государственной университет, 170100, Тверь, Желябова, 33,  
e-mail: Gracheva-ksusha@mail.ru*

Потенциометрические методы анализа, особенно, с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ) обладают такими выгодными отличительными характеристиками, как экспрессность и простота анализа. Применение такого метода для определения аскорбиновой кислоты в растворе не описано в литературе, поэтому целью данной работы стало создание ИСЭ для определения выбранной кислоты, изучение его характеристик и разработка методики определения аскорбиновой кислоты в лекарственных формах.

В работе использовали аскорбиновую кислоту ч.д.а., натриевую соль оксациллина, дибутилфталат (ДБФ) ч.д.а., поливинилхлорид (ПВХ) марки С-70 х.ч. Электродноактивное вещество (ЭАВ) получали путем смешивания раствора аскорбиновой кислоты с раствором натриевой соли оксациллина.

Пластифицированные мембраны имели следующий состав (в масс. %): ДБФ – 50, ПВХ – 45, ЭАВ – 5. ИСЭ перед использованием вымачивали в 0,05 М растворе аскорбиновой кислоты. Для определения электродных характеристик использовали электрохимическую ячейку:



Получившиеся электроды обладали хорошими рабочими и метрологическими характеристиками. Интервал линейности электродной функции находится в промежутке  $10^{-1}$  –  $10^{-4}$  моль/л, крутизна электродной функции близка к теоретическому значению, время отклика составляло 15-20 с. Показано, что потенциал ИСЭ не изменяется в интервале рН 2 - 6, поэтому такой интервал подходит для определения аскорбиновой кислоты.

### ***Литература***

1. Unated States Pharmacopeia National Formulary, USP 26, NF 21. Rockville, 2003
2. Rakhmanko E.M., Yegorov V.V., Gilevich A.L. Ion-Sel. Electrode Rev. 1992. P. 5-11

## ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ЖИРНОКИСЛОГО И АМИНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА ОТПЕЧАТКОВ ПАЛЬЦЕВ

**Дмитриева Е.В.,<sup>а</sup> Темердашев А.З.,<sup>а</sup> Балабаев И.А.,<sup>б</sup> Кальницкий А.Г.<sup>в</sup>**

<sup>а</sup>Кубанский государственный университет,  
350040, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail: catherine\_dmitrieva@outlook.com

<sup>б</sup>Главное управление министерства внутренних дел по Краснодарскому краю,  
350020, Краснодар, Гаврилова, 96

<sup>в</sup>Региональное управление федеральной службы по контролю за оборотом  
наркотиков по Краснодарскому краю, 350033, Краснодар, Ленина, 88

В современной криминалистической практике установление личности проводится, как правило с использованием классических методов дактилоскопии с дальнейшим поиском совпадений отпечатков с имеющимися в базе данных картами. Однако в тех случаях, когда отпечатки пальцев смазаны и их снятие невозможно, целесообразным является применение хроматографических методов анализа, позволяющих установить жирнокислый и аминокислотный профиль по остаточному, смазанному отпечатку<sup>1-4</sup>.

Нами рассмотрен и предложен способ определения аминокислотного профиля отпечатков с предварительной дериватизацией пробы, поскольку в режиме ОФ-ВЭЖХ разделение всех аминокислот, присутствующих в пробе, невозможно, и установление содержания жирных кислот путем получения метиловых эфиров жирных кислот и их дальнейшего хроматографического определения.

### **Литература**

1. Michalski S., Shaler R., Dorman R. *Journal of Forensic Science*, 2013, **51**, Vol. 58, S215.
2. Puit M., Ismail M., Xu X. *Journal of Forensic Science*, 2014, **2**, Vol. 59, 545.
3. Archer N.E., Charles Y., Elliott J.A., Jickells S. *Forensic Science International*, 2005, **154**, 224.
4. Jámboor A., Molnár-Perl I. *Journal of Chromatography A*, **1216**, 2009, 3064.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания Минобрнауки РФ, проект 4.873.2014/К, и финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-02453 А на научном оборудовании ЦКП КубГУ.



## СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ ИЗ ВЫДЕРЖАННЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ НА НЕКОТОРЫХ ИОНИТАХ

Дуба Е.В., Кононова О.Н.

*Сибирский Федеральный университет,  
660041, Красноярск, проспект Свободный, 79, e-mail: eduba@yandex.ru*

Сибирский Федеральный Университет, 660041, Красноярск, проспект Свободный, 79. Как известно, основные первичные источники благородных металлов всё более истощаются в настоящее время, поэтому возрастает необходимость их извлечения из различных видов вторичного и техногенного сырья. Поскольку платина и палладий являются одними из основных компонентов отработанных автокатализаторов и катализаторов химического производства, их извлечение из растворов с помощью различных сорбентов является актуальной проблемой. Для этой цели применяют различные методы, среди которых сорбционные методы отличаются высокой эффективностью и экологической безопасностью.

Целью данной работы являлось исследование процессов сорбции ионов Pt (IV) и Pd (II) на ряде макропористых ионитов марок Purolite и CYBER при извлечении благородных металлов из выдержанных в течение 6 месяцев солянокислых растворов. По функциональным группам изучаемые аниониты были сильно- и слабоосновными сорбентами, обладающими также комплексообразующими свойствами. Концентрации контактирующих растворов по ионам платины и палладия составляли соответственно 0,25 и 0,025 ммоль/л при pH=2. Исходная форма ионитов была хлоридная. Выбор концентраций и кислотности исходных растворов был сделан с целью приближения условий эксперимента к производственным условиям.

В результате проведённого исследования была выявлена высокая сорбционная способность изучаемых ионитов. Так, степень извлечения платины составила 97 – 99 %, а палладия – 84 – 89 %. Известно, что выдерживание растворов благородных металлов при невысокой кислотности приводит к образованию кинетически инертных комплексов, сорбционное извлечение которых обычно затруднено. Однако исследованные нами иониты практически не снижают свою сорбционную способность по сравнению с таковой при извлечении благородных металлов из свежеприготовленных растворов. Полученные результаты позволяют рекомендовать изучаемые сорбенты для извлечения платины и палладия из выдержанных солянокислых растворов.

## ОПТИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ pH ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И АММИАКА В ГАЗОВОЙ СРЕДЕ

Иванова В.Н.

*Тверской государственный университет,  
170100, Тверь, Желябова, 33, e-mail: Valentinka.iva@mail.ru*

Мониторинг pH водных растворов и содержания аммиака в воздухе имеет важное значение.

Известно, что оптические свойства полианилина зависят от степени допирования этого полимера. Данный факт создает предпосылки для создания оптического сенсора для определения pH и аммиака в воздухе.

Поскольку полианилин не растворяется в обычных растворителях и не плавится, получить пленку полианилина пригодную для оптических исследований традиционными способами невозможно.

Для изготовления оптического сенсора мы использовали нанесение полимера на подложку в процессе электрохимического синтеза, при этом подложка должна удовлетворять следующие требования:

1. Оптическая прозрачность в исследуемом диапазоне длин волн;
2. Электропроводимость;
3. Химическая инертность.

Поскольку синтез полианилина происходит при высоких анодных потенциалах, подложка не должна окисляться при этих условиях. Предварительные опыты показали, что этим требованиям соответствует пленка ПЭТФ, с нанесенным слоем прозрачного электропроводящего слоя оксида олова. Электрохимический синтез осуществлялся в потенциостатическом режиме при 1100 мВ относительно хлорсеребряного электрода. В результате был получен оптический сенсор, который использовали при измерениях. Было установлено, что оптическая плотность линейно зависит от величины pH при  $\lambda = 850$ . Интересно отметить, что пленка полианилина обратимо изменяет оптические свойства в зависимости от pH среды.

В газовой среде под воздействием паров аммиака существенные изменения спектропоглощения сенсора происходят в интервале  $10^{-5} - 10^{-4}$  моль/л. Сенсор имеет линейную зависимость при  $\lambda = 850$ . Отклик сенсора как в водной среде, так и в газовой не превышает нескольких секунд.

Изготовленный сенсор, на наш взгляд, представляет интерес при мониторинге объектов окружающей среды на содержание аммиака в воздухе, а также может быть использован для измерения pH.

## ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРОДУКТОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

**Казенас Е.К., Волченкова В.А., Андреева Н.А., Овчинникова О.А., Пенкина Т.Н.,  
Смирнова В.Б., Фомина А.А.**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
119334, Москва, Ленинский проспект, 49, e-mail: kazen@ultra.imet.ac.ru*

Разработаны методики отдельного определения различных форм элементов-примесей: Al - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Ba - BaSO<sub>4</sub>; Zr - ZrO<sub>2</sub> в сплавах на основе железа и никеля

Для растворения Al, Ba и Zr применяли открытые системы. Для перевода в раствор таких трудновскрываемых оксидов, как корунд и бадделеит, разработаны ускоренные методики с использованием микроволновой системы Mars 5. Для подтверждения полноты растворения оксидов применяли классическую схему сплавления образцов с солями щелочных металлов. Полное растворение BaSO<sub>4</sub> достигалось только после сплавления образцов с карбонатами щелочных металлов.

Содержание элементов определяли методами АЭС с ИСП (на плазменном спектрометре ULTIMA 2) и пламенным вариантом ААС (на спектрометре ICE 3500). Полученные результаты представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Результаты определения различных форм элементов (n=10, P=0,95)

Матричный состав пробы	Определяемые формы элементов	Способы перевода пробы в раствор	Массовые содержания элементов, %	
			Метод анализа	
			АЭС с ИСП	ААС
Fe	Al	Открытая система: HCl	0,0013	0,0011
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (корунд)	Автоклавная система Mars 5: HCl+HNO <sub>3</sub>	0,031	0,033
		Сплавление с Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,032	0,034
	Ba	Открытая система: HCl	0,0005	0,0005
	BaSO <sub>4</sub>	Автоклавная система Mars 5: HCl+HNO <sub>3</sub>	0,0022	0,0021
		Сплавление с Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,0042	0,0043
Ni	Zr	Открытая система: HCl+HNO <sub>3</sub> +HF	0,0052	
	ZrO <sub>2</sub> (бадделеит)	Сплавление с Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,21	0,22
		Автоклавная система Mars 5: HNO <sub>3</sub> +HF+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,22	0,23

**ИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД****Колесников С.А.,<sup>а</sup> Писаревский Ю.В.,<sup>б</sup> Турутин Ю.А.,<sup>в</sup> Берлин А.А.<sup>а</sup>**<sup>а</sup>Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН,  
119991, Москва, Косыгина, 4, e-mail: sa-koleso@yandex.ru<sup>б</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,  
119333, Москва, Ленинский проспект, 59<sup>в</sup>ООО «Экохимия-Экотоксиметрия», 119991, Москва, Косыгина, 4

Концепция нового метода оптического абсорбционного анализа основана на том, что спектр поглощения аналита можно представить как результат суммирования гармоник (преобразование Фурье). Измерение абсорбированного света осуществляется на гармониках, которые выделяются с помощью интерференционно-поляризационного фильтра (ИПФ).

Наиболее простая конструкция ИПФ содержит два поляризатора, между которыми расположена двулучепреломляющая пластина. Такой фильтр (без учета дисперсии двулучепреломления) в результате интерференции обыкновенного и необыкновенного лучей с показателями преломления  $n_o$  и  $n_e$  пропускает фурье-гармонику, частота которой равна разности оптического хода интерферирующих лучей  $\Delta = (n_o - n_e) \times \text{толщину пластины}$ .

В работе<sup>1</sup> исследовалась чувствительность метода для определения содержания  $\text{NO}_2$  в атмосферном воздухе. Результаты расчёта, подтвержденные метрологическими испытаниями опытного экземпляра, показали предел обнаружения  $\approx 0.3 \cdot 10^{-3}$  ppm·м. Анализаторы  $\text{NO}_2$ , использующие измерение абсорбированного света на характерных для аналита спектральных участках, проигрывают по чувствительности более чем два порядка.

Избирательность метода существенным образом зависит от дисперсии двулучепреломления<sup>2</sup>. Зависимость разности хода от волнового числа  $\Delta(\nu)$  в расчетах можно учитывать преобразованием шкалы  $\nu$  и соответствующей деформацией спектров поглощения компонентов пробы. Перекрытие гармоник деформированного спектра аналита с мешающими можно изменять путем комбинирования пластин, изготовленных из материалов с разной дисперсией двулучепреломления. Важно отметить, что такой способ улучшения селективности не влияет на чувствительность измерений.

Абсорбционный метод с применением ИПФ опробован для компонентов:  $\text{I}_2 / \text{Cl}_2$ ,  $\text{NO}_2 / \text{NO}$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{SO}_2 / \text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_3$ .

**Литература**

1. Писаревский Ю.В., Колесников С.А. и др. ДАН. 2016. Т. 467. № 4. С. 1-4.
2. Колесников С.А., Колесникова Е.С., Писаревский Ю.В., Турутин Ю.А. Кристаллография. 2013. том 58. № 6. с. 891–895.

## ПЬЕЗОСОРБЦИОННЫЙ ДАТЧИК ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ НА ВОЕННЫХ АЭРОДРОМАХ

**Кочетова Ж.Ю.<sup>а</sup>, Кучменко Т.А.,<sup>б</sup> Базарский О.В.<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина,  
394064, Воронеж, Старых Большевиков, 54а, e-mail: z\_vaiu@mail.ru

<sup>б</sup>Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
394036, Воронеж, проспект Революции, 19

За десятилетия эксплуатации военных аэродромов авиационный керосин попадал в почву при хранении, транспортировании, заправке самолетов, сливах в экстренных ситуациях, что привело к образованию керосиновых линз массой от нескольких тысяч до сотен тонн.

Разработан пьезосенсорный датчик, позволяющий: 1) сигнализировать о превышении предельно допустимой концентрации (ПДК) керосина в воздухе при его проливах; 2) определять концентрацию керосина в грунтах (почвах) в полевых условиях. В качестве сорбционного покрытия электродов пьезосенсора применяли чувствительные и устойчивые к агрессивным парам топлива многослойные углеродные нанотрубки. Пьезосенсор закрепляли в ячейке детектирования с открытым входом.

Для обнаружения паров керосина в воздухе датчик-сигнализатор с тремя порогами срабатывания (1 – 3 ПДК) помещали над возможным источником пролива на высоте 5 – 10 см. В результате самопроизвольной диффузии паров в околосенсорное пространство и адсорбции на покрытии электродов изменяется скорость уменьшения частоты колебаний пьезосенсора пропорционально концентрации паров керосина в воздухе. Время срабатывания датчика не превышает 25 с; вероятность срабатывания – не менее 95 %; число циклов «сорбция-десорбция» без замены пьезосенсора не менее 1000.

Для определения уровня загрязнения грунтов датчик оснащается термометром для измерения температуры грунтов и табло, отображающем концентрацию керосина (мг/кг). Он плотно устанавливается на срез грунта, чтобы пары керосина самопроизвольно диффундировали в околосенсорное пространство до установления равновесия в системе грунт-воздух. При этом уменьшение частоты колебаний пьезосенсора пропорционально концентрации керосина в грунте. Время анализа не превышает 8 мин; диапазон измеряемых концентраций керосина составляет 5 – 600 мг/кг; интервал рабочих температур грунтов (15 ÷ 35) °С; погрешность определения  $s_r \leq 25$  %. При анализе в полевых условиях учитывали тип грунта, его естественный химический состав и влажность (в интервале 8 – 50 % масс.) путем измерения фонового значения изменения частоты колебаний пьезосенсора.

## ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ С ПРОЕКЦИЕЙ НА ЛАТЕНТНЫЕ СТРУКТУРЫ ПРИ ИДЕНТИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД

Кудашева Ф.Х., Дубровский Д.И., Сидельников А.В., Батыров Т.И.

*Башкирский государственный университет,  
450076, Уфа, 3. Валиди, 32, e-mail: artsid2000@gmail.com*

Большинство работ по контролю качества поверхностных и минеральных вод сводится к определению содержания основных компонентов и физико-химических характеристик с использованием различных методов аналитической химии. Полученные массивы экспериментальных данных с помощью методов хемометрики преобразовывают в обобщенные показатели качества воды и решают задачи схожести и различия между исследуемыми и стандартными образцами, распознавания образов и классификации водных объектов.

Мультисенсорные аналитические системы позволяют извлекать непараметрическую информацию о составе и свойствах воды, оценивать ее соответствие принятым стандартам, обнаруживать фальсификаты. В основе большинства мультисенсорных систем, а также систем типа «электронный язык» - потенциометрические ИСЭ и вольтамперометрические сенсоры. Следует заметить, что многие современные сенсорные системы разработаны на базе других аналитических методов, например электрохимической импедансной спектроскопии, в основе которой измерение зависимости импеданса электрохимической ячейки от частоты переменного тока. Важным преимуществом метода является высокая чувствительность измерений, отсутствие требований к селективности электродов и электрохимической активности определяемых компонентов.

С использованием хемометрического метода проекции на латентные структуры ПЛС-ДА в работе изучены возможности импедансной спектроскопии для идентификации и контроля качества минеральных вод различного состава, оптимизированы условия измерений и оценена их воспроизводимость. Регистрация спектров импеданса с последующей хемометрической обработкой экспериментальных данных методом ПЛС-ДА позволила оценить качество воды и ее минерализацию, извлечь не только количественную информацию о содержании катионов металлов и анионов, но идентифицировать состав и природу минеральных вод, их соответствие стандартным образцам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-97067 р\_поволжье\_a и 15-03-01388-а.

## ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ НИКЕЛЯ(II) С ДИМЕТИГЛИОКСИМОМ В РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ

Кузнецов В.В., Шалимова Е.Г.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, 9, e-mail: kuzn@muctr.ru; elizaveta.shalimova@yandex.ru*

Определение никеля(II) в объектах окружающей среды, например в водах мирового океана, – актуальная задача современной аналитической химии и химической океанографии. Необходимость работы со сложной многоэлементной матрицей требует применения высокоизбирательных и чувствительных методов анализа, к которым можно отнести и рентгенофлуоресцентный метод<sup>1</sup>. Уровень концентраций никеля(II) в морской воде составляет  $\approx 1\text{--}3$  мкг/л<sup>2</sup>, что при выполнении аналитического определения требует выполнения процедуры предварительного аналитического концентрирования. В данном случае целесообразно использовать реакцию осаждения с наиболее избирательным реагентом – диметилглиоксимом. Ввиду малой величины концентрации никеля(II) в природных водах необходимо использование процедуры соосаждения с избытком реагента, играющего в этом случае роль органического соосадителя<sup>3</sup>. Избирательность реагента позволяет «сбросить» солевой фон матрицы. Для стандартизации процедуры осаждения его выполняют в присутствии небольшого количества желатина, стабилизирующего золь и выравнивающего гранулометрический состав осадка концентрата, что позволяет получать после фильтрования излучатели с равномерным распределением осадка по поверхности фильтра. Излучатель с практической точки зрения можно рассматривать в рамках приближения тонкого слоя, что позволяет получать удовлетворительные градуировочные зависимости для определения никеля(II). Для интервала концентраций 1...3 мкг Ni/мл зависимость интенсивности сигнала  $u$  от концентрации  $c$  имеет вид:

$$y = 2370 \times c - 0,001; r = 0,998; n = 5, P = 0.95.$$

Предел обнаружения по ИЮПАК составляет 0,22 мкг/мл, по излучателю диаметром 2.5 см – 1,0 мкг/см<sup>2</sup>.

### Литература

1. Margui E., Zawisza B., Sitko R. *Trends in Analytical Chemistry*, 2014, **53**, 73.
2. Johnson K.S., Coale K.H., Jannasch H.W. *Analytical Chemistry*, 1992, **64**, №22, 1065A.
3. Кузнецов В.И., Акимова Т.Г. Концентрирование актиноидов соосаждением с органическими соосадителями. М.: Атомиздат, 1968.

## ПОИАНИЛИНОВЫЙ РЕЗИСТИВНЫЙ ГАЗОВЫЙ СЕНСОР НА NO<sub>2</sub>

**Кустарев Б.А.**

*Тверской государственный университет,  
170100, Тверь, Студенческий переулок, 13, e-mail: hkrec\_gtmr@bk.ru*

На основании литературных данных, можно считать, что полианилин (ПАНИ) может быть использован в качестве рабочего тела при создании газовых сенсоров. При чём, учитывая, что электропроводность полианилина существенно зависит от его степени допирования, можно предположить, что это соединение наиболее эффективно будет реагировать на газы кислотной природы.<sup>1</sup>

Для подтверждения этого, мы решили проверить отклик датчика на содержание NO<sub>2</sub> в воздухе. Для этого мы изготовили сенсор, который представлял собой гребёнку из золотых электродов, поверх которой был нанесён слой полианилина.

Для нанесения ПАНИ на заготовку использовали метод электрохимического синтеза при контролируемом токе в режиме циклической вольтамперометрии.<sup>3</sup>

Полученный сенсор использовался для дальнейших экспериментов. Эксперименты по изучению свойств сенсора проводили в герметичной камере, описанной.<sup>1</sup>

Запись результатов измерения электросопротивления сенсора производили при помощи тестера, соединённого с компьютером.<sup>4</sup>

С увеличением концентрации NO<sub>2</sub>, наблюдается увеличение электросопротивления.

Важным параметром любого сенсора является рабочий диапазон температур. Используемая нами установка, позволяла нам исследовать в диапазоне температур от 25 °С до 40 °С.

### **Литература**

1. Рясенский С.С., Лившиц Е.С. Газовый сенсор на аммиак // Вестник ТвГУ сер. Химия 2009 № 9. С. 35-40
2. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974, 407 с.
3. Рясенский С.С., Рыбаков И.И., Кустарев Б.А. Газовый сенсор на HCl HCl//Вестник ТвГУ. Серия Химия 2014 № 2. С. 5–9
4. Рясенский С.С. Простой цифровой самописец// Вестник ТвГУ сер. Химия 2009 № 9. С. 41



## ПОВЫШЕНИЕ ИНФОРМАТИВНОСТИ АНАЛИЗАТОРА ГАЗОВ «ЭЛЕКТРОННЫЙ НОС» ПРИ ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА ВИНА

**Лисицкая Р.П.<sup>а</sup> Кучменко Т.А.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>*Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»,  
394064, Воронеж, Старых Большевиков, 54 а, e-mail: lisitskaya\_rais@mail.ru*

<sup>б</sup>*Воронежский государственный университет инженерных технологий,  
394036, Воронеж, проспект Революции, 19*

Изучена сорбция легколетучих органических соединений, составляющих аромат вина, на тонких пленках сорбентов – модификаторов электродов пьезокварцевых резонаторов, формирующих массив пьезосенсоров анализатора газов «электронный нос». В качестве модификаторов электродов выбраны фазы полярные (поливинилпирролидон, Triton X-100, ди- $\beta$ , $\beta'$ -цианэтоксидиэтиловый эфир), среднеполярные (полиэтиленгликоль адипинат, Tween-40), а также специфические сорбенты (триоктилфосфиноксид, дициклогексан-18-краун-6). Полученный массив сенсоров обучен по основным веществам-маркерам (этанол, бутанол-1, бутанол-2, пентанол-2, этановая кислота, этилацетат, вода) и адаптирован к аромату виноградного вина.

Объекты анализа – 16 образцов белого, розового и красного вина разных марок, категорий (сухое, полусладкое, полудесертное, десертное, крепленое) и производителей, распространяемого через торговую сеть.

Установлена корреляция между содержанием сахара в вине и интегральным количественным показателем пьезокварцевого микровзвешивания – площадью «визуального отпечатка» откликов массива пьезосенсоров, отражающим содержание легколетучих веществ в равновесной газовой фазе вина. Рассчитаны параметры скорости и эффективности сорбции легколетучих соединений – носители аналитической информации о состоянии проб вина. Методом главных компонент разработана модель, описывающая связь эмпирических физико-химических стандартных характеристик и параметров пьезокварцевого микровзвешивания со свойствами анализируемых образцов вина.

Показана возможность экспертной оценки качества, отдельных физико-химических показателей (содержание сахара, алкоголя), ассортиментной принадлежности виноградных вин, присутствия искусственных ароматизаторов по результатам детектирования веществ-маркеров в равновесной газовой фазе над образцами массивом 7-ми разнохарактерных пьезосенсоров.

Разработан способ экспрессной оценки качества вина по стандартным показателям и аромату, который может составить альтернативу предварительной экспертизе в рутинном анализе при выявлении фактов фальсификации.

## ИМПЕДАНСОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ И ВОДНО- ОРГАНИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЯХ

Майстренко В.Н., Кудашева Ф.Х., Дубровский Д.И., Сидельников А.В.

*Башкирский государственный университет,  
450076, Уфа, 3. Валиди, 32, e-mail: artsid2000@gmail.com*

Пути повышения селективности методик определения в аналитической химии, как известно, разнообразны. Например, в потенциометрии разрабатывают мембраны для изготовления ион-селективных сенсоров, во многих других методах селективность повышают экстракцией или сорбцией веществ или сочетанием методов. Важнейшими задачами при этом остаются повышение селективности, чувствительности определения веществ при одновременном улучшении характеристик экспрессности анализа. Первостепенно такие задачи необходимо решать при разработке методик определения и контроля загрязнителей, масштабно используемых в промышленности и быту. Одними из таких веществ являются поверхностно-активные вещества, которые широко используются в производстве косметико-гигиенических препаратов, антистатиков, в медицине - в качестве дезинфекционных и антисептических средств, в нефтедобывающей промышленности для увеличения нефтеотдачи и др. В работе предложен новый способ определения ПАВ методом импедансной спектроскопии, позволяющий снизить нижний предел обнаружения ПАВ и уменьшить объемы исследуемых проб с возможностью проведения он-лайн анализа.

Импедансная спектроскопия - это метод исследования различных объектов, основанный на измерении и анализе зависимостей импеданса от частоты переменного тока. Важным преимуществом метода является высокая чувствительность измерений, отсутствие требований к селективности электродов, присутствию окрашенных компонентов, наличию гетерогенных фаз и др.

Нами разработаны электрохимические системы и хемотрические подходы к извлечению информации о содержании АПАВ в воде и водно-органических смесях методом импедансометрического титрования. Спектры импеданса, регистрируемые онлайн в процессе титрования, преобразовывали методом главных компонент (ГК) в точки на плоскости ГК. Впервые показано, что вокруг КТТ точки на графике счетов МГК-моделирования формируются линейные участки, а перегиб кривых характеризует состояние эквивалентности титриметрической реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-97067 р\_поволжье\_a и 15-03-01388-а.

## **ВЭЖХ-ДМД-МС-ИДЕНТИФИКАЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЧАБРЕЦА ПОЛЗУЧЕГО, МЕЛИССЫ ЛЕКАРСТВЕННОЙ И ДУШИЦЫ ОБЫКНОВЕННОЙ**

**Милевская В.В., Темердашев З.А., Бутыльская Т.С.**

*Кубанский государственный университет,  
350058, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail: milevskaya\_victoriya@mail.ru*

Чабрец ползучий (*Thymus serpyllum* L.), мелисса лекарственная (*Melissa officinalis* L.) и душица обыкновенная (*Origanum vulgare* L.) активно используются в современной фармакологии<sup>1</sup>. Особый интерес в данных лекарственных травах представляют биологически активные вещества, не относящиеся к группе эфирных масел, качественный состав которых недостаточно изучен.

Для идентификации компонентов исследуемых образцов лекарственных растений (ЛРС) применяли различные способы их экстракционного извлечения (водные и спиртовые экстракты, полученные при воздействии ультразвуковых волн, а также при повышенной температуре и давлении). Полученные извлечения анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, идентификацию проводили на основе УФ- и масс-спектров соединений.

В экстрактах всех трех ЛРС были идентифицированы производные гидроксibenзойных и коричных кислот и эфир кофейной и сальвианоловой кислот. В экстрактах чабреца ползучего и душицы обыкновенной также идентифицированы производные лютеолина и апигенина, а в мелиссе лекарственной – производное сальвианоловой кислоты. Установлено, что «мажорным» компонентом для чабреца ползучего, мелиссы лекарственной и душицы обыкновенной является эфир кофейной и сальвианоловой кислот, который определяет принадлежность данных лекарственных трав к семейству Яснотковых и может использоваться в качестве маркера при установлении аутентичности данных ЛРС.

### ***Литература***

1. Куркин В.А. Фармакогнозия. Учебник для студентов фармацевтических ВУЗов (факультетов). – Самара: ООО «ОФОРТ», ГОУ ВПО «Сам ГМУ», 2004, 1180.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания Минобрнауки РФ, проект 4.873.2014/К, и РФФИ, грант 15-03-02453-а.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ  
КОМПОНЕНТОВ В ШАЛФЕЕ ЛЕКАРСТВЕННОМ В УСЛОВИЯХ  
РАЗЛИЧНЫХ МЕСТ ЕГО ПРОИЗРАСТАНИЯ**

**Милевская В.В., Темердашев З.А., Бутыльская Т.С., Шилько Е.А.**

*Кубанский государственный университет,  
350058, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail: milevskaya\_victoriya@mail.ru*

Шалфей лекарственный (*Salvia Officinalis* L.) используется в медицине в качестве седативного и противовоспалительного средства. Наравне с эфирными маслами, его терапевтическую активность обуславливают биологически активные вещества (БАВ) фенольной природы. При этом климатические условия и антропогенные факторы влияют на накопление БАВ в лекарственном растительном сырье.<sup>1,2</sup>

Изучены образцы шалфея лекарственного (*Salvia Officinalis* L.) пяти торговых марок: «Травы Кавказа» (Краснодарский край, г. Горячий Ключ), ПКФ ООО "ФитоФарм" (Краснодарский край, г. Анапа), ООО "Фарос-21" (Краснодарский край, г. Краснодар), ЗАО «Здоровье» (Московская область, п. Нахабино), ООО «Алтай-Фарм» (Алтайский край, г. Барнаул). Анализу подвергались водно-спиртовые экстракты, полученные под воздействием различных химических и физических факторов. Для проведения испытаний полученных образцов использовали методы высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным и масс-спектрометрическим детектированием. Для идентификации и количественной оценки содержания компонентов использовали стандартные образцы ряда биологически активных соединений.

В экстрактах шалфея лекарственного идентифицированы хинная, протокатеховая, кофейная, розмариновая и цикориевая кислоты, а также лютеолин, апигенин и их производные. Во всех образцах наблюдалось наибольшее содержание розмариновой кислоты и лютеолина-7-О-бета-D-глюкуронида, кроме образца "Фарос-21", в котором содержание лютеолина-7-О-бета-D-глюкуронида оказалось примерно в 2 раза меньше.

**Литература**

1. Kaur T., Bhat H.A., Bhat R. / Physio-chemical and antioxidant profiling of *Salvia sclarea* L. at different climates in north-western Himalayas // Acta Physiol Plant, 2015, 37, 132.
2. Kondrat'eva V.V., Voronkova T.V., Shelepova O.V. / Physiological and Biochemical Aspects of Clary (*Salvia sclarea* L.) overwintering in Central Russia // Biology Bulletin, 2008, 35, 3, 255–261.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания Минобрнауки РФ, проект 4.873.2014/К, и РФФИ, грант 15-03-02453-а.

## **ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ, ИЗМЕНЕННЫХ В ПРОЦЕССЕ ИХ ИСПАРЕНИЯ**

**Мусорина Т.Н., Аталян Э.В., Колычев И.А.**

*Кубанский государственный университет,  
350040, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail: mustatnik@yandex.ru*

В аналитической практике экологической и пожарно-технической экспертиз часто приходится решать вопрос о наличии следов легковоспламеняющихся нефтепродуктов, подвергнутых влиянию внешних воздействий. При проведении исследований логично, в первую очередь, опираться на компоненты, сохраняющиеся в течение продолжительного времени и позволяющие устанавливать как природу нефтепродукта, так и решать идентификационные задачи. В качестве таких реперных соединений нами, методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, изучены тяжелые углеводороды, в частности полиароматические соединения, включая их метилпроизводные.

Объектами исследования выбраны образцы бензина и дизельного топлива, измененные в процессе испарения. В ходе проведения испытаний было установлено, что в качестве идентификационного параметра может быть использовано предельное значение соотношения интенсивностей пиков трициклических и бициклических полиароматических углеводородов, позволяющее с высокой достоверностью обнаруживать и идентифицировать тип нефтепродуктов в послепожарных остатках и испаренных смесях. Исследования проводились на газовых хроматографах «Shimadzu GC-2010» (Япония) с пламенно-ионизационным детектором и хромато-масс-спектрометрическим детектором «GCMS-QP2010 Plus», расшифровку масс-спектров осуществляли по электронным библиотекам «Wiley8 mass spectral library» и «NIST-05».

Работа выполнена на научном оборудовании ЦКП КубГУ.

## **ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОКАИНАМИДА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ ДЛЯ ФЕНОТИПИРОВАНИЯ АКТИВНОСТИ N-АЦЕТИЛТРАНСФЕРАЗЫ ЧЕЛОВЕКА**

**Нугбиеньо Л., Гармонов С.Ю., Салахов И.А., Бухаров С.В., Сопин В.Ф.**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
420015, Казань, К. Маркса, 68, e-mail: lorenskobb@googlemail.com*

Обеспечение эффективности и безопасности применения лекарственных веществ (ЛВ) является задачей персонализированной медицины, что во многом определяется генетическими факторами, детерминирующими процессы их метаболизма. Методы биофармацевтического анализа приобретают особое значение в выявлении ферментативной активности метаболических систем и коррекции биохимических фенотипов, а также в осуществлении диагностики и профилактики заболеваний, оценке индивидуальной чувствительности больных при фармакотерапии.

Для ЛВ, содержащих аминные функциональные группы, как прокаионамид, биотрансформация осуществляется главным образом путем реакций N-ацетилирования, и у человека сформированы фенотипы быстрого и медленного метаболизма, различающиеся генетически детерминированной активностью N-ацетилтрансферазы (NAT) гепатоцитов. В настоящее время установление фенотипов ацетилирования при определении концентрации прокаионамида описано только для системного кровотока организма человека, что имеет ограничения по широкому клиническому применению этого теста.

На основе исследований по хроматографическому разделению прокаионамида и его ацетильного метаболита в биологических жидкостях разработана методика определения ЛВ в моче, слюне методом ВЭЖХ и изучена фармакокинетика тест-препарата при его экскреции из организма для установления фенотипа ацетилирования.

Обследованы здоровые добровольцы и оценено их распределение на медленный и быстрый фенотипы. Фармакокинетические расчеты содержания прокаионамида в моче показывают, что препарат выделяется в мочу медленных ацетилаторов два раза больше, чем у быстрых ацетилаторов. Оценка правильности методики демонстрирует отсутствие мешающего влияния различных компонентов биологических жидкостей на результаты ВЭЖХ.

Разработанная методика косвенной оценки активности N-ацетилтрансферазы гепатоцитов человека может быть использована в биофармацевтическом анализе для определения фенотипа ацетилирования пациентов и персонализации дозировки лекарственных препаратов.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ В СОЧЕТАНИИ С ЖИДКОСТНО-ЖИДКОСТНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИЕЙ

**Осколок К.В., Моногарова О.В., Алов Н.В.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские горы, 1-3, e-mail: oskolok@analyt.chem.msu.ru*

Метод рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (**РФА ПВО**) является одним из наиболее эффективных для определения ионов тяжёлых металлов в водах. К числу достоинств метода следует отнести высокую чувствительность и селективность, широкий диапазон определяемых содержаний, многоэлементность, простую технику и экспрессность. Однако чувствительности метода РФА ПВО недостаточно для прямого определения наиболее токсичных металлов (Pb, Hg, Cd) в питьевой воде на уровне ПДК. Принимая во внимание особенности пробоподготовки и формирования аналитического сигнала в методе РФА ПВО, для предварительного концентрирования ионов металлов наиболее эффективно применение жидкостно-жидкостной микроэкстракции.<sup>1</sup> Цель настоящего исследования – разработка гибридного экстракционно-рентгенофлуоресцентного способа определения ртути(II) в питьевой воде.

Процедура селективного экстракционного извлечения ртути(II) в виде  $HgI_2$  бензолом из иодидных растворов<sup>2</sup> модифицирована в нашей работе для использования малого объёма (100 мкл) органической фазы. После смены растворителя (5%  $HNO_3$ ) и введения внутреннего стандарта (Ga, 2 мкг/л) полученный концентрат наносили (5×10 мкл) на гидрофобизированную раствором силикона поверхность кварцевого отражателя. Аналитический сигнал измеряли ( $t_{\text{экс.}} = 1000$  с) на спектрометре **S2 PICOFOX (Bruker Nano GmbH, Германия)**. Разработанный способ позволяет определять ртуть(II) в питьевой воде на уровне  $10^{-2}$ –10 мкг/л ( $s_r < 0,12$ ). Правильность результатов анализа подтверждена способом «введено–найдено».

### **Литература**

1. Осколок К.В., Моногарова О.В., Алов Н.В. // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2016. Т. 57. № 5 (в печати).
2. Киш П.П., Спиваков Б.Я., Роман В.В., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. Вып. 10. С. 1942–1950.

В работе использовано оборудование, приобретённое за счёт средств Программы развития Московского университета. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 14-23-00012.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЁГКИХ ЛАНТАНИДОВ В МИНЕРАЛЬНОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ

Осколок К.В., Моногарова О.В., Алов Н.В.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: oskolok@analyt.chem.msu.ru*

Редкоземельные элементы (РЗЭ) служат индикаторами окислительно-восстановительных геохимических процессов, протекающих при формировании горных пород.<sup>1</sup> При изучении этих процессов возникает задача определения РЗЭ в морских, речных и подземных водах на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-1}$  мкг/л. Для решения этой задачи используют один из наиболее чувствительных и дорогостоящих методов анализа – масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой после предварительного удаления мешающих компонентов (в том числе, снижения уровня минерализации воды).<sup>2</sup> Цель нашего исследования – разработка альтернативного способа определения лёгких лантанидов в минеральной воде методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением.

Процедура пробоподготовки включала следующие этапы: (1) соосаждение ионов РЗЭ из анализируемого раствора (рН 5,5) на коллекторе – гидроксиде железа(III); (2) фильтрование, растворение, повторное осаждение гидроксида железа (рН 3,0-3,5) и сброс коллектора; (3) извлечение ионов РЗЭ из фильтрата методом дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции (аммиачный буферный раствор; экстрагирующая смесь – хлороформ, этанол, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол [2]; (4) замена растворителя (200 мкл  $\text{CHCl}_3 \rightarrow 100$  мкл 5%  $\text{HNO}_3$ ), введение внутреннего стандарта (Ga, 2 мкг/л); (5) нанесение концентрата ( $5 \times 10$  мкл) на гидрофобизированную раствором силикона поверхность кварцевого отражателя. Аналитический сигнал измеряли ( $t_{\text{эксп.}} = 1000$  с) на спектрометре **S2 PICOFOX (Bruker Nano GmbH, Германия)**. Разработанный способ позволяет определять **La, Ce, Pr, Nd и Sm** в минеральной воде на уровне  $10^{-2}$ – $10^{-1}$  мкг/л. Правильность результатов анализа подтверждена способом «введено–найдено».

### **Литература**

1. Перельман А.И. Геохимия. М., 1988. 527 с.
2. Подколзин И.В., Амелин В.Г., Третьяков А.В. // *Масс-спектрометрия*. 2012. Т. 9. № 4. С. 253–259.

В работе использовано оборудование, приобретённое за счёт средств Программы развития Московского университета. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 14-23-00012.



## СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Оскотская Э.Р., Грибанов Е.Н.

*Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева,  
302026, Орёл, Комсомольская, 95, e-mail: gribanoven@gmail.com*

Получение новых сорбционных материалов с улучшенным комплексом характеристик и систематическое изучение свойств имеющихся сорбентов остается актуальной задачей аналитической химии. Особого внимания заслуживают природные алюмосиликаты. Они находят практическое применение при решении широкого круга задач, связанных с разделением и концентрированием веществ. Это доступное и более дешевое сырье по сравнению с синтетическими материалами.

В настоящей работе систематически изучены сорбционные свойства природного алюмосиликата Хотынецкого месторождения в статических условиях методом ограниченного объема при периодическом перемешивании по отношению к некоторым антибиотикам (тетрациклин, доксициклин, левомицетин, пенициллин, стрептомицин); тяжелым, в том числе радиоактивным металлам (Hg(II), Pb(II), Fe(III), As(III), Al, Cd, Zn, U(VI), Sr(II), Ni); ароматическим углеводородам (бенз(а)пирен, фенол); углеводам (крахмал и сахароза), пестицидам (фосфор- и хлорорганические, триазолы, ртутьорганические, синтетические пиретроиды).

Установлено влияние кислотности водной среды и времени контакта фаз на степень извлечения аналитов. Найдена сорбционная емкость алюмосиликата по каждому из веществ, коэффициенты распределения в системе «сорбент-аналит» и константы устойчивости образующихся на поверхности комплексов. Показана возможность нивелирования матричного эффекта при определении пестицидов из экстрактов на основе ацетона, гексана, системы ацетон:вода(1:1) и ацетонитрила. На основе данных ИК-спектрометрии и изотерм сорбции веществ сделаны предположения о вероятном химизме сорбционных процессов.

Полученные данные положены в основу разработанных и апробированных способов очистки природных и технических вод от тяжелых металлов; комбинированных сорбционно-хроматографических методик определения антибиотиков в молочных продуктах, пестицидов в зерне и зерновой продукции, бенз(а)пирена в объектах легкой промышленности. Достоинствами предлагаемых методик являются экспрессность, хорошие метрологические характеристики, простота исполнения, низкая себестоимость анализа и возможность замены импортных сорбционных материалов.

## ПРИМЕНЕНИЕ ХЕЛАТСОДЕРЖАЩИХ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

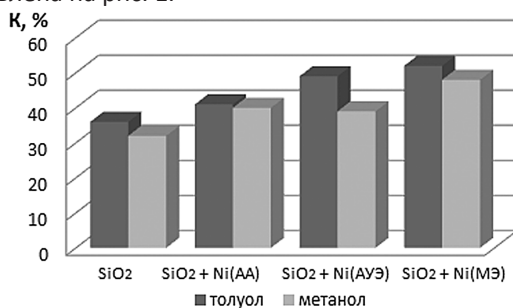
Пахнутова Е.А., Слизов Ю.Г.

Томский государственный университет,  
634050, Томск, проспект Ленина, 36, e-mail: pakhnutovae@mail.ru

В настоящее время наиболее эффективным методом концентрирования летучих органических соединений (ЛОС) из водных сред является динамическая сорбция. К универсальным сорбентам относятся пористые кремнеземы, структурные характеристики которых можно варьировать в процессе синтеза. В результате химического модифицирования  $\text{SiO}_2$  хелатами  $\beta$ -дикарбонильных соединений на поверхности образуются центры, способные к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат-сорбент, что позволяет повысить эффективность динамического газовой экстракции ЛОС из воды.<sup>1</sup>

В данной работе изучены сорбционные свойства хелатсодержащих материалов на основе Силохрома С-120 с привитыми слоями ацетилацетонатов, этилацетоацетатов и малонатов никеля.

Основным параметром, характеризующим процесс динамической сорбции, является коэффициент концентрирования  $K$  (%), зависимость которого от природы привитого хелата представлена на рис. 1.



**Рисунок 1.** Коэффициенты концентрирования ЛОС на исследуемых сорбентах

Полученные данные свидетельствуют о возможности использования хелатсодержащих сорбентов для предварительного концентрирования различных классов органических соединений из водных растворов с целью их последующего газохроматографического определения.

### Литература

1. Pakhnutova E.A., Slizhov Yu.G. *Inorganic Materials* 2015, **51**, 572.

## ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ИОНОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СВЕРХЗВУКОВОЙ ГАЗОВОЙ СТРУИ, ПРОПУЩЕННОЙ ЧЕРЕЗ ОБЛАСТЬ ИОНИЗАЦИИ

**Разников В.В.**,<sup>а</sup> **Зеленов В.В.**,<sup>а</sup> **Апарина Е.В.**,<sup>а</sup> **Пихтелев А.Р.**,<sup>а</sup>  
**Сулименков И.В.**,<sup>а</sup> **Разникова М.О.**<sup>б</sup>

<sup>а</sup>*Филиал Института энергетических проблем химической физики  
им. В.Л. Тальрозе РАН, 142432, Черноголовка, проспект акад. Семёнова, 1/10,  
e-mail: vraznikov@yahoo.com*

<sup>б</sup>*Институт проблем химической физики РАН,  
142432, Черноголовка, проспект Семенова, 1*

Создание и транспортировка ионного потока в масс-анализатор является одной из центральных проблем в масс-спектрометрии. Представлялось, что пропускание относительно плотного молекулярного пучка или сверхзвуковой газовой струи через источник электронной ионизации может обеспечить оптимальное решение проблемы, хотя бы в случае анализа газовых смесей. Однако, практическая реализация этого подхода не продемонстрировала кардинального увеличения эффективности формирования регистрируемого потока ионов. Альтернативный подход состоит в том, чтобы использовать энергию атомов и ионов в сверхзвуковой струе, пропущенной через область ионизации, для формирования анализируемых ионов внутри вакуумной части масс-спектрометра, когда их транспортировка в масс-анализатор значительно упрощена. В этом случае возможно образование ионов как из газовых смесей, так и из жидкостей. Для реализации подобного источника важной является способность сверхзвуковой струи к транспортировке ее энергоемких составляющих на достаточное расстояние, особенно для экстракции ионов из жидкости. В докладе описываются результаты исследования способности сверхзвуковой струи, сформированной внутри цилиндрического канала, к использованию энергии нагретого потока газа на входном конце канала, к получению узко направленного потока метастабильно возбуждённых атомов, накоплению достаточно плотного и «нагретого» до температуры около 6000К облака ионов внутри радиочастотного квадруполья, через который проходит сверхзвуковая струя.

Работа выполняется при поддержке Программы 8 Фундаментальных исследований Президиума РАН.

## **РАЗДЕЛЕНИЕ И ДЕКОМПОЗИЦИЯ ЗАРЯДОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ИОНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОРАСПЫЛЕНИЕМ, КАК СПОСОБ ВЫЯВЛЕНИЯ ИНФОРМАЦИИ О СТРУКТУРЕ БИОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ**

**Разников В.В.,<sup>а</sup> Разникова М.О.<sup>б</sup>**

*<sup>а</sup>Филиал Института энергетических проблем химической физики  
им. В.Л. Тальрозе РАН, 142432, Черноголовка, проспект акад. Семёнова, 1/10*

*<sup>б</sup>Институт проблем химической физики РАН,  
142432, Черноголовка, проспект Семенова, 1, e-mail: raznikova.mari@yandex.ru*

Измеряемые при электрораспылении масс-спектры биомолекул обычно включают серии многозарядных ионов, обусловленных переносом протонов либо других носителей заряда между ионами биомолекул и средой жидкой или газовой. Распределения ионов по удерживаемым носителям заряда содержат в себе информацию о пространственной структуре биомолекул. Её выявление может быть важным при диагностике патологий, вызванных конформационными нарушениями в белковых молекулах. Обычно в литературе анализ зарядовых распределений сводится к определению среднего заряда и ширины распределения, из чего можно заключить, в свёрнутом или денатурированном виде находятся рассматриваемые биомолекулы в растворе. Иногда в наблюдаемом распределении выявляют вклады гауссовой формы, которые приписывают различным конформациям одних и тех же биомолекул. Нами разработан новый способ разделения и декомпозиции многомерных зарядовых распределений ионов, обусловленных удерживанием наряду с протоном и других носителей заряда, например, ионов щелочных металлов. В результате вычисляются оценки вероятностей удерживания таких носителей заряда отдельными функциональными группами выделенных конформаций биомолекулы. В докладе описывается применение этого метода к анализу двумерного зарядового распределения цитохрома с сердца лошади, показавшее наличие по крайней мере двух конформаций этого белка в рассматриваемых условиях.

Работа выполняется в рамках Программы 8 Фундаментальных исследований Президиума РАН.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

**Рахимова О.В.,<sup>а</sup> Баянов В.А.,<sup>а</sup> Рахимов В.И.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет им. В.И. Ульянова, 197376, Санкт-Петербург, проф. Попова, 5, e-mail: olga-18061963@yandex.ru

<sup>б</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, 198504, Санкт-Петербург, Университетский проспект, 26

Нами разработана методика определения германия и кремния в виде молибденовых гетерополианионов (ГПА) методом дифференциально-кинетической спектрофотометрии в совместном присутствии без предварительного разделения и концентрирования. С точки зрения химической кинетики такой подход представляется возможным, поскольку было установлено, что при значении водородного показателя  $pH = 1,2$  константы скорости образования кремнемолибденового ГПА ( $2,7 \text{ мин}^{-1}$ ) и изомерного перехода для германомолибденового ГПА ( $0,06 \text{ мин}^{-1}$ ) различаются на 2 порядка<sup>1</sup>.

Предварительные кинетические эксперименты на модельных растворах при  $pH=1,2$  показали отсутствие синергетического эффекта в реакциях комплексообразования и аддитивность оптических плотностей растворов, содержащих германо- и кремнемолибденовые ГПА. Полученные результаты подтверждают, что вклад каждого компонента в суммарное значение оптической плотности раствора можно оценить по разнице кинетических характеристик реакций образования ГПА для каждого элемента.

В ходе экспериментов было установлено, что у данного метода существует следующее ограничение: суммарное содержание германия и кремния не должно превышать  $4,5 - 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Погрешность определения составляет 2-3 % (отн.)<sup>2</sup>.

### **Литература**

1. Баянов В.А., Рахимова О.В., Рахимов В.И., Сёмов М.П. *Журнал общей химии*, 2013, **83**, № 11, 1921.
2. Баянов В.А., Рахимова О.В., Рахимов В.И., Сёмов М.П. *Физика и химия стекла*, 2016, **42**, № 2, 214.

Работа выполнена в рамках государственного заказа «Проведение научно-исследовательских работ (фундаментальных научных исследований, прикладных научных исследований и экспериментальных разработок)» базовой части государственного задания Минобрнауки России. Код проекта: 2548.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕЙРОСЕТЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ НА СТАДИИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА В ПИА

**Решетникова В.Н.,<sup>а</sup> Кузнецов В.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>*Саратовский национальный исследовательский государственный университет  
имени Н.Г. Чернышевского, Балашовский институт,  
412309, Балашов, К. Маркса, 29, e-mail: vnresh@yandex.ru*

<sup>б</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
125047, Москва, Миусская площадь, 9*

Нейросетевые технологии являются одним из основных направлений исследований в области искусственного интеллекта. Искусственная нейронная сеть (ИНС) – это компьютерная программа, которая реализует специфические алгоритмы, имитирующие взаимодействие нейронов головного мозга человека. В химии ИНС применяют для решения задач классификации, кластеризации, аппроксимации, оптимизации и прогнозирования.

Ценным «интеллектуальным» свойством ИНС является её способность к обучению на примерах. Обученная нейронная сеть далее может выдавать правильные решения для широкого класса новых данных, генерировать новое знание о свойствах исследуемых систем. Это позволяет оптимизировать предварительное изучение химико-аналитического процесса при разработке новой методики в химическом анализе.

ИНС успешно применена авторами<sup>1</sup> для прогноза величины степени протекания реакции Al(III) с органическими реагентами в проточно-инжекционной спектрофотометрии. Входными параметрами ИНС служили характеристики реагентов (удельный заряд анионной формы, эффективный заряд на донорном атоме, расстояние между донорными атомами) и параметры проточной системы (объём пробы, скорость потока реагента).

Сократить трудовые и материальные затраты можно через уменьшение числа входных параметров. Для этого нужно оценить их влияние на устойчивую работу ИНС после обучения. Исследование значимости каждого из параметров проводилось путём его исключения из обучающей выборки. Вычислительный эксперимент показал, что максимальное влияние на качество прогноза оказывают скорость потока реагента и расстояние между донорными атомами.

Описанный хемометрический подход является универсальным и эффективным для стадии предварительного эксперимента в ПИА.

### ***Литература***

1. Решетникова В.Н., Кузнецов В.В., Бородулин С.С. Журнал аналитической химии, 2016, **71**, № 3, 256.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ПОЧВ В ВИНОГРАД

**Титаренко В.О., Каунова А.А., Темердашев З.А.**

*Кубанский государственный университет,  
350058, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail: viktoriya.pinchuk@list.ru*

Настоящая работа посвящена исследованию трансформации химических элементов из почв в виноград в зависимости от свойств почв и биологических особенностей растений. Для разработки надежных подходов к идентификации кубанских вин необходимо получить данные о составе вин, винограда и почв различных винодельческих регионов края. Нами изучены образцы почв и винограда, предоставленные двумя винодельческими предприятиями Краснодарского края на содержание 20 элементов. Исследовались следующие сорта винограда: «Каберне Совиньон», «Каберне Фран», «Рислинг», «Мерло», «Мускат Оттонель».

В процессе работы были оптимизированы условия анализа почв и винограда с учетом влияния матричных компонентов пробы на аналитический сигнал определяемых элементов. К полученным в оптимизированных условиях данным был применен пошаговый дискриминантный метод анализа, в котором все исследуемые элементы выступали в качестве химических дескрипторов, а сорт, возделываемого винограда – зависимой категориальной переменной. Применение данного метода позволило с высокой степенью вероятности разделить различные изучаемые участки виноградарства. Для дифференцирования полученных результатов по содержанию элементов в ягодах винограда и оценки возможного разделения винограда по сорту также проводили дискриминантный анализ, который показал, что значимыми факторами дискриминантной функции являются содержания 7 элементов.

Для исследования взаимосвязей в системе почва-виноград применили канонический анализ, позволяющий проверить корреляцию между различными наборами данных на многомерном уровне. Были определены два набора переменных: первый включает набор переменных дискриминантного анализа для подвижных форм элементов почв, второй – для винограда.

Проведенный анализ показывает наличие значимой корреляции между многоэлементными составами системы почва - винограда, т. е. содержание металлов в винограде в достаточно большой степени обусловлено их поступлением из почв.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ АНДРОГЕННЫХ СТЕРОИДОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ ЧЕЛОВЕКА

**Титорова В.Д.,<sup>а</sup> Азарян А.А.,<sup>а</sup> Темердашев А.З.,<sup>а</sup> Светличная Е.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Кубанский государственный университет,  
350040, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail: valentina.titorova@mail.ru

<sup>б</sup>«Наркологический диспансер» министерства здравоохранения,  
350080, Краснодар, Тюляева, 16

Андрогенные анаболические стероиды являются одним из наиболее значимых факторов биологического паспорта здоровья профессиональных спортсменов. В тоже время они играют важную роль в установлении клинической практики, поскольку могут служить индикаторами как наследственных, так и приобретенных заболеваний<sup>1-3</sup>.

На сегодняшний день основным способом их определения является газохроматографический анализ с масс-спектрометрическим детектированием, требующий проведение предварительной очистки, концентрирования и дериватизации пробы.

Нами изучена возможность применения ВЭЖХ-МС/МС и ГХ-МС/МС для проведения анализа и подтверждения полученных данных. Использование двух методов существенно повышает точность и надежность проводимого исследования, и, в ряде случаев, позволяет расширить круг определяемых веществ.

### **Литература**

1. Gachet M.S., Rhyn P. *Journal of Chromatography B*, **976–977**, 2015, 6.
2. Hauser B., Deschner T., Boesch C. *Journal of Chromatography B*, **862**, 2008, 100.
3. Zhang Z., Duan H., Zhang L., Chen X., Liu W., Chen G. *Talanta*, **78**, 2009, 1083.

Работа выполнена в рамках Государственного Задания Минобрнауки РФ, проект 4.873.2014/К, и финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-02453 А, на научном оборудовании ЦКП КубГУ.



## МНОГОМЕРНАЯ ИОН-ПАРНАЯ ВЭЖХ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЯХ

Филимонов В.Н.

*Новомосковский институт (филиал) Российского химико-технологического  
университета им. Д.И.Менделеева, 301665, Новомосковск, Дружбы, 8,  
e-mail: vladfilimonov@rambler.ru*

Водорастворимые витамины (ВРВ) представляют собой сильнополярные соединения, диссоциирующие в водных растворах<sup>1</sup>. Хромаографическое разделение смеси ВРВ может быть выполнено вариантом ион-парной обращено-фазовой ВЭЖХ (ОФ ВЭЖХ). В качестве ион-парных реагентов чаще всего применяют алкиламмониевые соединения<sup>2</sup> (бромиды тетрабутиламмония и цетилтриметиламмония).

Цель настоящего исследования: а) систематическое исследование хроматографического поведения синтетических водорастворимых витаминов ( $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_6$ ,  $B_{12}$ ,  $B_c$ ,  $C$ ,  $PP$ ,  $PP$ амид на сорбенте нерегулированной формы (Silasorb- $C_{18}$ ) в условиях изократической ион-парной ОФ ВЭЖХ. В качестве ион-парного реагента сравнивались четвертичные аммониевые и фосфониевые соединения; б) разработка схемы рационального выбора состава подвижной фазы, исходя из априорной информации об анализе; в) оптимизация режима работы схемы многомерного хроматографирования.

Проведенные исследования показали перспективность применения в качестве ион-парного реагента алкиламинофосфониевых соединений, по сравнению с алкиламмониевыми солями, для разделения многокомпонентных смесей водорастворимых витаминов.

Обсуждается схема многомерного хроматографирования, сочетающая обращенно-фазовую и ион-парную ВЭЖХ в режиме изократического элюирования, которая обеспечивает эффективное разделение всего спектра исследованных витаминов, одновременно присутствующих в анализе. Приводится оптимальный режим ее работы.

Многомерная ион-парная ВЭЖХ положена в основу разработки методик выполнения измерения водорастворимых витаминов в сложных многокомпонентных фармацевтических рецептурах (инъекционные препараты и таблетированные формы). Достоинством предлагаемых методик являются возможность одновременного качественного и количественного контроля водорастворимых витаминов, отсутствие сложного алгоритма пробоподготовки, высокая точность и экспрессность, низкая стоимость серийных анализов. Методики прошли испытания на предприятиях г. Белгорода.

### **Литература**

1. Миндел Э. Справочник по витаминам и минеральным веществам. Пер. с англ. М.: Медицина и питание, 2000. 432 с.
2. Филимонов В.Н., Колосова И.Ф., Баятинская Л.Н. Хроматографическое поведение водорастворимых витаминов // Ж. аналит. химии. – 1991. – Т. 46, №4. – С. 758-761.

## ТЕХНИКА МНОГОКОЛОНОЧНОГО ВЭЖХ ХРОМАТОГРАФИРОВАНИЯ ПРИ АНАЛИТИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ В СЛОЖНЫХ РЕЦЕПТУРАХ

**Филимонов В.Н.,<sup>а</sup> Денисова Л.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Новомосковский институт (филиал) Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, 301665, Новомосковск, Дружбы, 8,  
e-mail: vladfilimonov@rambler.ru

<sup>б</sup>Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 308012, Белгород, Костюкова, 6

В работе изучены хроматографические системы разделения смеси жирорастворимых витаминов (А, Е, D<sub>2</sub>, К<sub>3</sub>) в условиях нормально-фазовой ВЭЖХ. Исследования проводились на жидкостном хроматографе «Цвет» с УФ-детектором ( $\lambda = 254$  нм) при элюировании бинарными подвижными фазами (гексан с добавками: изопропиловый спирт, хлороформ, метиленхлорид, диэтиловый эфир) через стальные колонки, заполненные полярными адсорбентами: Silasorb-600, Silasorb-NH<sub>2</sub>, Silasorb-CN.

Полученный массив экспериментальных данных, обработанный методами корреляционного анализа показал, что в рассмотренных хроматографических системах достигается эффективное разделение отдельных комбинаций витаминов. Для хроматографирования пробы с полным набором жирорастворимых витаминов, значительно различающихся по полярности, необходимо градиентное элюирование. Однако, градиентное элюирование, сопровождается (особенно в режиме нормально-фазовой ВЭЖХ<sup>1</sup>) нестабильностью базовой линии, низкой воспроизводимостью параметров удерживания, малой экспрессностью анализа, поскольку требуется время для восстановления рабочего режима колонки. Решить подобную проблему можно при изократическом элюировании смеси витаминов подвижной фазой (0,03 М раствор изопропилового спирта в гексане) на соединенных последовательно и подключаемых в процессе работы колонках с изученными сорбентами.

По данным удерживания витаминов в рассмотренных хроматографических системах составлена схема выбора оптимальных условий разделения в режиме нормально-фазовой ВЭЖХ проб с различным сочетанием витаминов.

Многоколоночное хроматографирование положено в основу разработки методик выполнения измерения жирорастворимых витаминов в микрокапсулированных препаратах и премиксах для сельского хозяйства.

### **Литература**

1. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В. Спутник хроматографа. Методы жидкостной хроматографии. - Воронеж, Изд-во «Водолей», 2004.-528с.

## ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕЙСТВУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ ПОСЛЕ СОРБЦИОННОГО И ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ

Чапленко С.А., Шульц Э.В., Иванов В.М., Моногарова О.В., Осколок К.В.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские горы, 1-3, e-mail: o\_monogarova@mail.ru*

Согласно российской и зарубежным фармакопеям, для определения действующих веществ (ДВ) в фармацевтических препаратах (ФП) традиционно используют как химические, так и инструментальные методы, например, высокоэффективную жидкостную хроматографию или инфракрасную спектроскопию. Низкая селективность первых существенно ограничивает круг определяемых ДВ, а высокая стоимость последних и требования к квалификации оператора – распространённость в аналитических лабораториях (например, в аптеках). В связи с этим, разработка технически простых и достаточно селективных способов определения ДВ в ФП является актуальной задачей современной фармацевтической химии.

Цель нашего исследования – иллюстрация возможностей комбинированного химико-инструментального подхода, основанного на сорбционном или экстракционном извлечении ДВ из ФП с последующим цветометрическим определением. В настоящей работе предложены способы цветометрического определения тетрациклина в виде окрашенного комплекса с ионами железа(III), а также витамина В<sub>12</sub> в виде окрашенных роданидных комплексов кобальта(II) после химической минерализации цианокобаламина. Для отделения от сопутствующих компонентов ФП аналиты извлекали из растворов пенополиуретановым (ППУ) сорбентом на основе простых эфиров, либо микроэкстракцией диэтиловым эфиром или хлороформом. Для измерения аналитического сигнала (светлоты выбранного цветового RGB-канала) в фазе сорбента или на отражателе (после испарения растворителя) применяли офисный планшетный сканер и бесплатную программу для просмотра и редактирования растровых изображений.

В работе показано, что развитый химико-инструментальный подход применим для определения как органических, так и металлоорганических ДВ ФП. Он технически прост, обладает чувствительностью и селективностью, достаточной для решения многих задач фармацевтической химии. Для его реализации нужны небольшие количества аналитических реагентов, дешёвый и доступный ППУ сорбент или предельно малые объёмы органических растворителей. Для измерения аналитического сигнала не требуются специализированные и дорогостоящие приборы.

## ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ВИТАМИННО-МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ В СОЧЕТАНИИ С ЖИДКОСТНО-ЖИДКОСТНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИЕЙ

Чапленко А.А., Шульц Э.В., Иванов В.М., Моногарова О.В., Осолок К.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские горы, 1-3, e-mail: o\_monogarova@mail.ru

Контроль микроэлементного состава витаминно-минеральных комплексов (ВМК) является одной из приоритетных фармацевтических задач. Содержание жизненно-важных микроэлементов в коммерческих ВМК варьируется от десятков микрограмм до десятков миллиграмм на грамм препарата. Учитывая специфику анализируемых объектов, в соответствии с Фармакопеей РФ, для определения микроэлементов используют высокочувствительные и высокоселективные методы, чаще всего, пламенную атомно-абсорбционную спектроскопию.<sup>1</sup> К недостаткам указанного метода следует отнести, прежде всего, высокую стоимость используемого оборудования.

Цель настоящего исследования – разработка простого и доступного способа определения ряда микроэлементов (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) в ВМК. Для достижения поставленной цели предложен гибридный подход – сочетание жидкостно-жидкостной микроэкстракции (ЖЖМЭ) с последующим цветометрическим определением. Разработанный способ включает несколько стадий: (1) проведение реакции ионов металла с фотометрическим реагентом (например, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом) в оптимальных условиях (после устранения мешающего влияния остальных микроэлементов); (2) ЖЖМЭ окрашенного продукта хлороформом; (3) измерение аналитического сигнала (светлоты выбранного цветового RGB-канала) с помощью офисного сканера и бесплатной компьютерной программы для редактирования растровых изображений. Разработанный подход использован для определения указанных выше микроэлементов в ВМК «Алфавит» и «Компливит». Применение ЖЖМЭ позволяет достигнуть высокой чувствительности определения (нижняя граница определяемых содержаний  $\sim 10^{-4}$ – $10^{-5}$  мас. %) при использовании малого объема токсичных органических растворителей, а низкая стоимость проведения цветометрических измерений обеспечивает доступность методик. К преимуществам разработанного подхода также следует отнести простоту проведения эксперимента.

### Литература

1. Государственная Фармакопея Российской Федерации (XII издание).

## ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОТОНИНА И ТРИПТОФАНА НА ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА ИЛИ СЕРЕБРА

Шайдарова Л.Г., Челнокова И.А., Ильина М.А., Гедмина А.В.,  
Валимухаметова И.Р., Будников Г.К.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, химический Институт  
им. А.М.Бутлерова, 420008, Казань, Кремлевская, 18,  
e-mail: Degteva\_marina@rambler.ru*

Триптофан (Трп) является незаменимой аминокислотой и предшественником серотонина (5-ГТ), который относят к нейромедиаторам и гормонам. Для их количественного определения используют различные методы, в том числе вольтамперометрию с химически модифицированными электродами (ХМЭ). В качестве универсальных катализаторов для многих электрохимических реакций используют благородные металлы.

Установлена каталитическая активность наночастиц золота и серебра, нанесенных на поверхность электрода из стеклоуглерода (СУ), при электроокислении 5-ГТ и Трп. Каталитический эффект проявляется в увеличении тока окисления модификатора и уменьшении потенциала окисления субстрата на ХМЭ по сравнению с немодифицированным электродом. Изучено влияние способа модификации электрода на величину каталитического эффекта. Иммобилизацию металлов на СУ проводили путем электроосаждения, сорбции наночастиц металла на самоорганизующийся монослой (СОМС) цистеина и нанесением наночастиц металла по золь-гель технологии. Наибольший каталитический эффект получен на электроде, модифицированном СОМС цистеина с наночастицами золота. Каталитический эффект зависит от pH среды. ХМЭ с наночастицами золота проявляют каталитическую активность при окислении 5-ГТ и Трп как в кислой, так и в нейтральной среде, а с наночастицами серебра только в нейтральной среде.

Разработаны способы вольтамперометрического определения Трп и 5-ГТ на модифицированных электродах. Установлено, что использование электрода, модифицированного СОМС цистеина с наночастицами золота, позволяет проводить селективное вольтамперометрическое определение Трп и 5-ГТ в присутствии аскорбиновой кислоты. На анодной ветви вольтамперограммы регистрируются три четко выраженных пика окисления аскорбиновой кислоты, 5-ГТ и Трп при  $E_n$  0.40, 0.60 и 0.95 В соответственно. Градуировочные графики линейны в диапазоне концентраций от  $5 \times 10^{-7}$  до  $5 \times 10^{-3}$  М. Относительное стандартное отклонение не превышает 5.0 % во всем диапазоне исследуемых концентраций.

## УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА АНАЛИЗА АМИНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

**Шапошников М.Н.,<sup>а,б</sup> Севко А.В.,<sup>а</sup> Зайцев С.Ю.<sup>а,б</sup>**

<sup>а</sup>*Всероссийский научно-исследовательский институт животноводства  
им. акад. Л.К. Эрнста, 142132, Московская область, Подольский район,  
пос. Дубровицы, 60, e-mail: mn\_shaposhnikov@mail.ru*

<sup>б</sup>*Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии  
(МВА имени К.И. Скрябина), 109472, Москва, Академика Скрябина, 23*

В биохимии существует потребность в простой и быстрой методике подготовки продуктов животного происхождения для аминокислотного анализа.

Усовершенствована стандартная методика подготовки образцов, основанная на солянокислом гидролизе белков биологических образцов при 110°C в течение 24 часов. Усовершенствования были связаны со следующим: при гидролизе влажных проб, использовали более концентрированную соляную кислоту, конечная концентрация в пробирках составляла 6 М; до начала гидролиза в пробирку к образцу добавляли, в качестве внутреннего стандарта, раствор норлейцина; не использовали октанол-1 и роторный испаритель, а выпаривали в сушильном шкафу 160 мкл гидролизата при 100 °С; высушенный остаток растворяли в 1 мл раствора цитратного буфера с рН 2,20; нерастворимый остаток центрифугировали.

Анализ аминокислотного состава гидролизатов осуществляли на ВЭЖХ Shimadzu LC-20 Prominence (Япония), с реакционным модулем для пост-колоночной дериватизацией нингидрином Sevko&Co (Россия), оснащенный абсорбционным детектором ( $\lambda_{em} = 440$  нм, 570 нм) и колонкой с ионообменной смолой (4,6 x 150 мм). Так, анализ пробы молока коровы (симментальской породы) показал следующий аминокислотный состав (мг/мл): аспарагиновая кислота (+аспарагин) – 2,95, треонин – 1,72, серин – 2,32, глутаминовая кислота (+глутамин) – 8,16, пролин – 3,67, глицин – 0,69, аланин – 1,14, цистеин – 0,11, валин – 2,39, метионин – 0,97, изолейцин – 2,02, лейцин – 3,59, тирозин – 1,72, фенилаланин – 1,76, гистидин – 1,14, лизин – 1,14, аргинин – 1,39.

Таким образом, усовершенствованная методика позволяет упростить и ускорить процесс подготовки проб для определения количественного состава аминокислот продуктов животного происхождения (в сумме).

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект 14-36-00039.

## СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛТРИАЗОЛА

Шаулина Л.П.,<sup>а</sup> Ермакова Т.Г.,<sup>б</sup> Кузнецова Н.П.,<sup>б</sup> Бабенко Т.А.<sup>а</sup>

*<sup>а</sup>Иркутский государственный университет,  
664003, Иркутск, К.Маркса,1, e-mail: dekanat@chem.isu.ru*

*<sup>б</sup>Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН,  
664003, Иркутск, Фаворского, 1*

Проблема концентрирования и выделения, являясь актуальной для химии благородных металлов, эффективно решается с использованием комплексообразующих полимерных сорбентов. Ассортимент представленных сорбентов достаточно многообразен, но применение их требует использования доступных исходных соединений и несложных схем синтеза, обеспечивающих высокий выход и чистоту продукта.

Сополимеры на основе винилтриазолов зарекомендовали себя в качестве эффективных комплексообразующих сорбентов для концентрирования благородных металлов.

Изучена сорбционная активность сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) со стиролом (СТ) и дивинилбензолом (ДВБ) с различным соотношением компонентов по отношению к тетрахлоридному комплексу золота. Содержание азота в сополимерах изменяется от 16 до 33%.

Установлено, что в интервале кислотности 1-7М происходит снижение сорбции тетрахлоридного комплекса золота в соляной, серной и в большей мере азотной кислоты. Сорбционные свойства сополимеров как анионообменников и лигандов обеспечиваются способностью атома азота гетероцикла протонироваться и участвовать в донорно-акцепторном взаимодействии с ацидокомплексом золота. Образование комплекса в фазе сорбента доказано данными ИК и КР- спектроскопии.

Особенностью сорбционного концентрирования является высокая скорость установления равновесия - 20 мин при времени полусорбции 7 мин. Исследованием кинетических закономерностей сорбции установлен пленочный тип диффузии. Сорбционная емкость и коэффициенты распределения для 1М растворов изменяются от 65 мг/г;  $5 \cdot 10^3$ (HNO<sub>3</sub>) до 350 мг/г;  $6 \cdot 10^4$ (HCl).

Сорбенты легко регенируются солянокислым раствором тиомочевины, возможно их использование в трех циклах сорбция-десорбция. Изучена возможность сорбционного атомно-абсорбционного определения золота в образцах медного концентрата, коэффициент вариации не превышает 7%.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА АСФАЛЬТЕНОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ НЕФТИ С ПОМОЩЬЮ Н-ГЕПТАНА

**Ширияева Р.Н., Рыскулова Г.Р., Серебренников Д.В., Кудашева Ф.Х.**

*Башкирский Государственный Университет,  
450076, Уфа, 3. Валиди, 32, e-mail: gryskulova@bk.ru*

В данной работе проведено исследование состава асфальтенов, выделенных из нефти месторождения Северные Бузачи осаждением н-гептаном.

ИК-спектры асфальтенов снимали на спектрометре фирмы « Shimadzu» в диапазоне частот 4000-650 см<sup>-1</sup>. В высокочастотной области наблюдаются валентные колебания ОН<sup>-</sup> групп (3600см<sup>-1</sup>), ассиметричные и симметричные колебания CH<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub>- групп (2950,2922,2850 см<sup>-1</sup>), деформационные колебания CH<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub>- групп (1460 см<sup>-1</sup>) и колебания концевых метильных групп (1380 см<sup>-1</sup>). Содержание алкильных групп значительно ниже в асфальтенах по сравнению с исходной нефтью.

По стандартным методикам рассчитаны спектральные коэффициенты ароматичности (C<sub>1</sub>), окисленности (C<sub>2</sub>), разветвленности (C<sub>3</sub>), алифатичности (C<sub>4</sub>) и осерненности (C<sub>5</sub>) (табл.).

Таким образом, с помощью ИК- спектроскопии показано, что под действием гептана из асфальтенов удаляются ассоциированные с ними высокомолекулярные нефтяные компоненты, а также н-алканы, что приводит к разрушению над молекулярных структур асфальтенов и увеличению степени их ароматизации.

**Таблица 1.** Спектральные коэффициенты для асфальтенов.

	Оптические плотности максимума полос поглощения, см-1						C1	C2	C3	C3	C4
	1710	1600	1460	1380	1030	720					
Асфальтены гептановые	0,10	0,14	0,18	0,15	0,13	0,10	1,40	0,78	0,83	1,17	0,72
Асфальтены гексановые	0,14	0,18	0,22	0,18	0,13	0,15	1,20	0,64	0,82	1,15	0,59

### **Литература**

- Иванова Л.В., Кошелев В.Н., Буров Е.А., Стокрос О.А. Определение группового химического состава нефти методом ИК- спектроскопии в средней области // Л.В. Иванова/ Бултеровские сообщения. 2015. Т.44. С. 54-60.
- Ширияева Р.Н., Асадуллина А.С. Исследование структуры асфальтенов спектральными методами // Р.Н. Ширияева / *Международный научно-исследовательский журнал*.2014.№3 (22).С.31-34.



Уральское отделение Российской академии наук  
XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии  
Тезисы докладов в 5 томах  
(Доклады представлены в авторской редакции)  
Т. 4 : тез. докл. – Екатеринбург:  
Уральское отделение Российской академии наук, 2016 г.. – 512 с.  
Т. 4. Химия ископаемого и возобновляемого углеводородного сырья  
Аналитическая химия: новые методы и приборы  
для химических исследований и анализа  
Медицинская химия: фундаментальные и прикладные аспекты

Под редакцией О.А. Кузнецовой  
Ответственный за выпуск: Ю.Г. Горбунова  
Дизайн, верстка Е.В. Шестакова, Е.В. Останина

Подписано в печать 30.08.2016  
Формат 70x100 1/16. Бумага ВХИ 80г/м<sup>2</sup>  
Печать офсетная. Усл.печ.л. \_\_\_\_  
Тираж 600 шт.

ООО «ДжиЛайм», Екатеринбург  
Тел.: +7(343)362-42-28  
[www.glime.ru](http://www.glime.ru)

ISBN-978-5-7691-2453-2