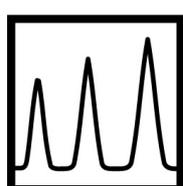


Российская академия наук  
Отделение химии и наук о материалах



**НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН**  
по аналитической химии

## **Отчет за 2009 год**

*Материалы XXXIV годичной сессии*

*Научные достижения*

*Научно-организационная  
деятельность совета*

*Новые книги*

*Будущие мероприятия*

**Москва 2010**



## **Предисловие**

*В Научный совет РАН по аналитической химии в 2009 г. поступили отчеты из 86 институтов РАН, вузов и других организаций. Поступившие материалы, разделенные по различным направлениям аналитической химии и отредактированные председателями соответствующих комиссий совета, составили настоящий отчет. Некоторые разделы заканчиваются выводами, в которых оценены представленные работы, отражены их уровень и актуальность, указаны направления, на которые следует обратить больше внимания.*

*Бюро совета благодарит членов комиссий, отделений совета и организации, представившие материалы в отчет за 2009 г., а также председателей комиссий, участвовавших в составлении отчета.*

*По решению бюро совета премия совета за 2009 г. не присуждалась.*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

НАУЧНЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ .....	4
МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ .....	4
Методы обнаружения и идентификации .....	4
Пробоотбор и пробоподготовка .....	5
Методы разделения и концентрирования .....	7
Сорбция .....	7
Экстракция .....	13
Другие методы .....	17
Электрохимические методы анализа .....	17
Общие вопросы .....	17
Потенциометрия ( в том числе ионометрия) .....	19
Вольтамперометрия .....	22
Кулонометрия .....	29
Иные методы .....	31
Химические сенсоры .....	33
Хроматографические методы .....	40
Газовая хроматография .....	41
Высокоэффективная жидкостная хроматография .....	43
Тонкослойная хроматография .....	45
Капиллярный электрофорез и родственные методы .....	45
Хромато-масс-спектрометрия .....	48
Спектральные методы .....	49
Методы атомного спектрального анализа .....	49
Методы молекулярного спектрального анализа .....	54
Теоретические работы .....	59
Рентгеновские методы .....	61
Масс-спектрометрия .....	65
Ядерно-физические методы анализа .....	66
Методы локального анализа и анализа поверхности .....	68
Кинетические методы .....	69
Биохимические и биологические методы анализа .....	69
Тест-методы .....	81
Анализ в потоке .....	83
Микрочипы в аналитике .....	84
Наноаналитика .....	84
АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ .....	89
АНАЛИЗ ВАЖНЕЙШИХ ОБЪЕКТОВ .....	96
Минеральное сырьё .....	96
Неорганические соединения, в том числе особо чистые вещества и полупроводниковые материалы .....	97
Благородные металлы .....	104
Природные и синтетические вещества, элементоорганические соединения, полимеры .....	108
Биологические и медицинские объекты, фармацевтические препараты .....	113
Пищевые продукты и корма .....	123
Природный газ, нефть и нефтепродукты .....	130
Объекты окружающей среды .....	134
Природные, технологические и питьевые воды .....	134
Воздух .....	139
Твердые объекты (почвы, донные отложения и др.) .....	139
Анализ объектов .....	141

Важнейшие результаты прикладных исследований .....	143
Дистанционный анализ, взрывчатые вещества .....	144
Другие объекты.....	144
ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ .....	146
Теоретические основы. Исследование равновесий. Новые реагенты.....	146
Метрология и стандартизация анализа. Разработка стандартных образцов состава..	147
Метрология и стандартизация.....	147
Разработка стандартных образцов состава.....	149
Хемометрика, математизация и автоматизация методов анализа .....	152
Иные вопросы .....	155
В 2009 г. защищены докторские диссертации.....	156
НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ СОВЕТА.....	157
в 2009 г.....	157
Новые книги.....	208
Будущие мероприятия.....	209
СПИСОК ОРГАНИЗАЦИЙ, ПРЕДПРИЯТИЙ И ФИРМ, ПРИСЛАВШИХ	
МАТЕРИАЛЫ В ОТЧЕТ 2009 г. ....	212

# НАУЧНЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ

## МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

### Методы обнаружения и идентификации

*В ИК СО РАН* рассмотрены специфика разделительных свойств стехиографического метода дифференцирующего растворения (ДР) и роль термодинамических и кинетических факторов в процессах разделения смесей твердых фаз, в том числе при характеристике однородности, стехиометрии-нестехиометрии элементного состава фаз, а также их макро-, микро- и наноструктуры. Показано, что динамический режим растворения, кроме сведений о фазовом составе анализируемых объектов, позволяет получать и другую, не менее важную информацию о химическом составе твердых веществ. Эта возможность обусловлена тем, что продвижение фронта реакции растворения от поверхности к центру растворяющихся частиц сопровождается непрерывной регистрацией стехиометрических отношений между каждой парой элементов. В таких процессах изменения временного профиля стехиограмм характеризуют степень однородности элементного состава последовательно растворяющихся фаз, а изменение вида кинетических кривых растворения элементов (и фаз) характеризует степень однородности макро- и микроструктуры этих фаз. Возможность получения подобной информации особенно важна при изучении процессов формирования состава, структуры и свойств твердых гетерогенных катализаторов и других функциональных материалов. При стехиографических расчетах результатов ДР-анализа введена стадия их уточнения, необходимость этой стадии обусловлена неоднородностью состава фаз многих многоэлементных многофазовых объектов анализа. Примеры ДР-анализа различных функциональных материалов подтверждают правомерность сделанных выводов и предположений, при этом исследование тех же образцов этих объектов физическими структурными методами было или малоинформативным, или безрезультатным.

*Во ВНИИМ им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА* продолжена разработка конструктивных и технологических принципов создания средств измерений (СИ) для обнаружения радиоактивных, взрывчатых и отравляющих веществ (РВ, ВВ, ОВ) и их метрологического обеспечения. Перечисленные СИ используют для

экологического и радиационного мониторинга (воздушная среда, почва, вода) при выполнении различных задач, направленных на обеспечение безопасности жизни и деятельности людей, в т.ч. связанных с предотвращением террористических угроз.

Оценено состояние научно-методических, организационно-правовых и технических основ отечественной системы метрологического обеспечения физико-химических измерений и тенденций развития метрологического обеспечения в области анализа веществ. На основе сравнительного анализа методов обнаружения ВВ, ОВ, РВ выбраны носимые и стационарные СИ отечественного и зарубежного производства для контроля указанных веществ, перспективные с точки зрения задач обеспечения безопасности. Проведены экспериментальные исследования СИ, в т.ч. макетных образцов, а также проанализированы данные, предоставленные фирмами-производителями. Разработано метрологическое обеспечение для выбранных СИ.

### **Пробоотбор и пробоподготовка**

*В Липецком ГТУ* изучены условия микроволновой автоклавной пробоподготовки вспомогательных материалов металлургической промышленности (порошков для плазменной наплавки, магнизиальных огнеупоров, феррониобия) перед анализом методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Оптимизированы состав и концентрации кислот, применяемых для вскрытия пробы.

*В Кубанском ГУ* разрабатывается способ кислотного извлечения цинка, свинца, кадмия, меди из карбонизованного материала зерна для последующего скрининг-анализа методом инверсионной вольтамперометрии. Оптимизированы состав извлекающей смеси с учетом ее диэлектрической проницаемости и возможности использования в качестве фонового электролита на стадии определения, температурный режим и время обработки СВЧ- полем. Степень извлечения определяемых металлов составила 85–90%.

*На кафедре ФАХ Томского ПУ* исследованы условия УФ-разложения при одновременном упаривании пробы. Разработан и создан экспериментальный образец фотолизной камеры, позволяющий проводить УФ-облучение при изменении и контроле температуры воздуха в камере.

*На кафедре АХ Воронежской ГТА* разработан и обоснован алгоритм пробоподготовки равновесных газовых фаз над различными объектами: пищевыми продуктами, сырьем, добавками, объектами окружающей среды и технологического контроля с применением анализатора газов на основе массива пьезосенсоров.

*В ИНХ СО РАН* разработана и внедрена в практику ИНХ СО РАН и ИГМ СО РАН новая экспрессная схема гомогенизирующей пробоподготовки широкого спектра рудных, геохимических и технологических образцов, содержащих благородные металлы. Подготовлен и введен в эксплуатацию лабораторный комплекс по подготовке и полной гомогенизации геохимических образцов. В состав комплекса входят трехместный вытяжной шкаф ЗШ, центробежный эллиптический механоактиватор непрерывного действия ЦЭМ-ГС (производительность до 1 кг измельченных проб в час, изготовитель – ООО “Новиц”, Новосибирск), виброустановка ВП-Г для классификации проб (“Вибротехник”, СПб) с комплектом сит на диапазон 40-2000 мкм. С использованием гомогенизирующей механоактивации (МА) наработан ряд полностью усредненных (в соответствии с ГОСТ) образцов руд и технологических материалов. Гомогенизирующая МА приводит к резкому изменению распределения частиц по размерам с доминированием фракции 2-12 мкм (95-98%), что недостижимо при использовании обычных процедур измельчения и истирания, применяемых в геохимических лабораториях. Достигнутое измельчение проб обеспечивает более глубокую гомогенизацию и более высокую реакционную способность (большую скорость разложения) при вскрытии и пробоподготовке к химическому анализу. Предварительные данные по найденным в геохимических образцах содержаниям Au, Ag, Pt и Pd в пробах на навесках в 1-2 г показали, что величины стандартных отклонений в 2 параллельных, в основном, не превышают  $\pm 5\%$  отн. Это говорит о том, что уровень гомогенизации проб отвечает стандартным требованиям и превышает их. Такой результат для черносланцевых проб достигнут впервые за всю тридцатилетнюю историю определения МПГ в таких пробах.

*Совместно с ИГМ СО РАН* на подготовленных в ИНХ СО РАН рудных и технологических материалах золоторудных месторождений черносланцевой формации (Зун-Холба, Наталка, Тургеневское, Сухой Лог, Котловское), а также на

образцах бурых углей Тюльганского месторождения проведена проверка влияния процедуры окислительного обжига проб на воздухе (600-800 оС) на результаты определения платиноидов методом экстракционного атомно-абсорбционного анализа, в сравнении с результатами применения окислительного фторидного разложения. Показано, что при обжиге любых С- и S-содержащих геохимических и технологических проб во всех без исключения случаях происходит потеря от 70 до 100% МПГ.

*Группой компаний «Люмэкс»* проведен поиск альтернативы фильтрам АФАС-ПАУ, традиционно используемым в РФ для улавливания аэрозольной части ПАУ, в частности бенз(а)пирена, при анализе источников загрязнения атмосферы (промвыбросов) и снятым с производства. Выбранные фильтры «Whatman®934-АН» прошли успешную апробацию; их можно применять при отборе проб газов с рабочими температурами в газоходах вплоть до 150 °С. Предложен скрининг-подход к определению бенз(а)пирена (БаП) в шпротах. В отличие от традиционной схемы анализа, когда трехчасовому спиртовому гидролизу в щелочной среде подвергается аналитическая навеска пробы (рыба + масло), предложено предварительно определять бенз(а)пирен только в масле (ранее установлено, что подавляющая часть БаП в банке шпротных консервов находится именно в масле), используя на этапе подготовки пробы холодный гидролиз. Удалось сократить время пробоподготовки в 20 раз.

## **Методы разделения и концентрирования**

### **Сорбция**

*На кафедре АХ МГУ* модифицирование оксида алюминия органическими реагентами – пирокатехиновым фиолетовым, эриохромцианином R, тайроном, пирокатехином, нитрозо-Р-солью. Предложены методики получения новых сорбентов – оксида алюминия, модифицированного тайроном или нитрозо-Р-солью. Оксид алюминия, модифицированный тайроном, применен для группового концентрирования железа(III), меди, ванадия (V), свинца и цинка из растворов, разработан сорбционно-рентгенофлуоресцентный метод определения этих металлов непосредственно на поверхности сорбента.

В рамках исследований по синтезу и изучению сорбционных свойств полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО) органических соединений на примере ПМО с отпечатками 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) изучено влияние способа получения ПМО на их сорбционные свойства. Методами термической полимеризации с использованием и без использования ультразвука, фотополимеризации и суспензионной полимеризации синтезированы новые сорбенты – нековалентно импринтированные ПМО на основе акриламида с отпечатками 2,4-Д. Установлено, что способ получения ПМО оказывает значительное влияние на способность сорбентов к повторному связыванию 2,4-Д. Обнаружено, что лучшей способностью к повторному связыванию 2,4-Д обладают ПМО, синтезированные методом термической полимеризации с использованием ультразвука. Разработана методика динамического сорбционного концентрирования 2,4-Д, дикамбы, 2,4-дихлорфенола и 2-хлорфенола на микроколонке, заполненной ПМО, с последующим определением соединений в элюате методом ВЭЖХ. Методика апробирована на речной воде.

Разработан проточный автоматизированный метод определения фенола и 10 его производных (2-хлорфенола, 2,4-дихлорфенола, 2,4-динитрофенола, 4-хлор-3-метилфенола, 2,4-диметилфенола, 2-метил-4,6-динитрофенола, 2-нитрофенола, 4-нитрофенола, пентахлорфенола, 2,4,6-трихлорфенола) в водах, включающий сорбционное концентрирование фенолов на сополимере стирола, дивинилбензола и винилпирролидона Strata-X (Phenomenex, США). Выбраны условия градиентного ВЭЖХ разделения 11 фенолов на колонке Luna C18(2) 150x4.6 мм (Phenomenex, США).

Предложен способ повышения селективности ДЭТАТА-фильтров по отношению к РЗЭ. Показано, что La, Ce, Pr и Nd можно количественно извлекать на фоне значительных количеств железа(III) в присутствии маскирующих реагентов – сульфосалициловой кислоты или фенантролина.

***В лаборатории инструментальных методов и органических реагентов ГЕОХИ совместно с Центральной лабораторией анализа веществ предложены сорбенты нового типа – гидрофильные сетчатые полимеры (гидрогели). Разработан комбинированный метод определения макро- и микроэлементов, включающий концентрирование элементов на этих сорбентах и их последующее определение***

методом нейтронно-активационного анализа (НАА) с пределом обнаружения до 10<sup>-8</sup> %. Метод опробован при анализе сталей и сплавов, пищевых продуктов (пиво, молоко, соки, вино), биологических жидкостей и минеральных вытяжек.

*В Кубанском ГУ* изучены поверхностные характеристики и структура ряда перспективных материалов на основе расщепленного графита для целей извлечения из вод органических загрязнителей различной природы. Удельная поверхность этих углеродсодержащих материалов-сорбентов (по данным адсорбции N<sub>2</sub> при 77 К) уменьшается в ряду: углеродная смесь высокой реакционной способности (УСВР) > терморасщепленный графит (ТРГ) > пенографит (ПГ) (с 63 до 22 м<sup>2</sup>/г). В статических условиях изучена сорбция на них бензола, толуола, метилэтилкетона, этилацетата и этанола. По данным изотерм сорбции рассчитаны константы сорбции и определена предельная статическая емкость сорбентов. На основании исследований, проведенных в условиях динамической сорбции, оценена емкость до проскока и полная динамическая емкость расщепленных графитов. Наилучшими сорбционными характеристиками обладает УСВР: по бензинам показатель емкости до проскока составил 24–35 мг/г, полная динамическая емкость – 1880–2850 мг/г. ПГ и ТРГ уступают ей по показателю полной динамической емкости вдвое, а по емкости до проскока для всех бензинов в 4–8 раз. Отмечено, что время работы фильтрующего слоя до проскока уменьшается в ряду: УСВР > ТРГ > ПГ. Показана возможность использования сорбентов для количественного извлечения из воды полиароматических углеводородов (фенантрена, антрацена, монометилпроизводных, диметилпроизводных и триметилпроизводных антрацена и фенантрена) до уровня предельно допустимых значений.

Синтезированный тиосемикарбазон пиколинового альдегида использован для получения на его основе тонкослойных сорбентов, способных эффективно извлекать микроэлементы из растворов. На примере модельных растворов, содержащих Fe<sup>3+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup>, изучены особенности группового концентрирования металлов на этих сорбентах в динамических условиях. Количественное извлечение всех элементов наблюдается в интервале рН 9,0 – 10,5. Максимально достигаемый коэффициент концентрирования составляет 10<sup>4</sup>.

Разработан сорбционно-рентгенофлуоресцентный метод определения этих металлов непосредственно на поверхности фильтров.

*В Иркутском ГУ* синтезированы и исследованы в качестве сорбентов сополимеры на основе 1-винил-1,2,4-триазола с акриловой кислотой и акрилонитрилом. Характер зависимости степени извлечения благородных металлов от концентрации кислот в интервале 1 – 7 М свидетельствует о доминировании ионообменного взаимодействия с анионными комплексами благородных металлов (1-я стадия). ИК и КР спектры, полученные для образцов сорбентов и концентратов, подтверждают дальнейшее координационное взаимодействие (2 стадия). Данными элементного анализа концентратов подтверждено соотношение компонентов в комплексах. Значения сорбционной емкости и коэффициентов распределения свидетельствуют о большей эффективности сорбента, содержащего акриловую кислоту. Сорбенты регенерируются раствором тиомочевины, но сорбционная активность при этом понижается.

*На кафедре АХ Уральского ГУ совместно с Институтом органического синтеза УрО РАН* осуществлен синтез полисилоксанов, модифицированных амино- и тиомочевинными группами. Проведено сравнительное изучение сорбции платины и ряда ионов переходных металлов на этих сорбентах, а также на немодифицированном полисилоксане. Оценено мешающее влияние переходных металлов на сорбционное извлечение платины (IV) из сложных по составу растворов. 100-Кратные количества меди, никеля, кобальта и цинка практически не влияют на извлечение платины тиокарбомоилированным полисилоксаном; свинец мешает уже в небольших количествах; мешает и висмут (снижается извлечение платины). В случае аминированного сорбента количества цветных металлов также существенно снижают сорбцию платины. В присутствии эквимольных количеств цинка, кобальта, никеля и меди платина селективно извлекается обоими сорбентами. Методом РФЭС исследована структура поверхности аминированного и тиомочевинного полисилоксанов. Оценен состав поверхностного слоя сорбентов, в том числе после сорбции платины (IV). Показано, что платина на поверхности полисилоксана, химически модифицированного тиомочевинными группами, находится в степени окисления +2. Методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены термические свойства

синтезированных сорбентов. Термограммы демонстрируют высокую термическую устойчивость полисилоксановой матрицы. Модификация носителя функциональными группами снижает термостойкость сорбентов, причем аминированный сорбент разрушается в большей степени, чем тиомочевинный. Адсорбция комплексов платины повышает термостабильность образцов. Разрушение сорбентов при повышении температуры подтверждается наличием соответствующих пиков выделения газов на масс-спектрограммах.

Продолжено изучение сорбционных свойств полисилоксанов, модифицированных иминодипропионатными группами. Изучена зависимость сорбции меди, никеля, кобальта, цинка, кадмия и свинца при их совместном присутствии от кислотности раствора и определены оптимальные интервалы pH сорбции. Групповое извлечение всех перечисленных металлов на карбоксиэтилированных полисилоксанах (карбоксиэтилированный полисилоксан, дикарбоксиэтилированный полисилоксан и дикарбоксиэтилированный полититаносилоксан) наблюдается при pH 6,5. При pH 8.0 возможно отделение никеля, кобальта и цинка от остальных металлов. На основании изотерм сорбции установлено, что поверхность сорбентов является химически неоднородной, т.е. имеются группы, отличающиеся по химической активности. Установлено, что устойчивость комплексов ионов металлов с функциональными группами полисилоксанов уменьшается в следующих последовательностях:  $\text{Co(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Cu(II)}$  (карбоксиэтилированный полисилоксан),  $\text{Co(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cu(II)}$  (дикарбоксиэтилированные полисилоксан и полититаносилоксан). Сорбционный процесс протекает в смешанно-диффузионном режиме.

Проведено комплексное исследование свойств нового соединения – пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана (ПЭАППС), синтезированного по золь-гель технологии. Его состав установлен методами ПМР-спектроскопии и элементного анализа. Удельное содержание аминоэтилпиридилных функциональных групп в сорбенте составляет 4,43 ммоль/г. Структура ПЭАППС исследована по методу БЭТ с адсорбцией-десорбцией жидкого азота: величина удельной поверхности сорбента составляет 121,7 м<sup>2</sup>/г, у ПЭАППС преобладают поры, диаметр которых находится в интервале

10–30 нм. В оптимальных условиях ионы кобальта, никеля, меди, цинка и свинца на ПЭАППС сорбируются на 65, 68, 55, 33 и 23 % соответственно.

*В Томском ГУ* с использованием различных ПАВ и тетраэтоксисилана разработана методика получения новых мезопористых материалов – сорбентов с заданной толщиной слоя силикагеля (0,25–5,00 мкм) и удельной поверхностью (600–20 м<sup>2</sup>/г). Исследованы их структурные и хроматографические свойства: рентгеноструктурным анализом установлено, что образующаяся фаза SiO<sub>2</sub> является рентгеноаморфной; методом азотной порометрии определен радиус образующихся пор; методом растровой электронной микроскопии установлен щелевидный характер пор и равномерность распределения адсорбционного слоя комплекса ацетилацетоната никеля; по результатам термического анализа определена температура выгорания ПАВ и устойчивость нанесенного комплекса ацетилацетоната никеля; методом ИК–спектроскопии изучен характер закрепления комплексов на поверхности, сделаны выводы о донорно-акцепторном взаимодействии. Изучена сорбция из жидких сред ацетата токоферола – основного компонента витамина Е – силикагелем Силипор 075, модифицированным поверхностными слоями нанесенного адсорбцией и синтезированного методом молекулярного наслаивания ацетилацетоната никеля. Оптимизированы условия сорбции, показано, что емкость сорбента по этому соединению составляет 0,087 мг/м<sup>3</sup> (~ 26 мг/г силикагеля).

Разработана методика атомно-эмиссионного определения меди, никеля и кобальта с пределом обнаружения 10<sup>-5</sup> моль/л, включающая сорбционное концентрирование этих элементов на активированном угле, модифицированном 8-гидроксихинолином.

*В ИГЕМ РАН совместно с Орловским ГУ* разработана сорбционно-спектрофотометрическая методика определения титана, включающая его сорбционное концентрирование на полистирол-2-окси-(1-азо-1')-2'-окси-3', 5'-динитробензоле при рН 1,2, количественную десорбцию раствором 6 М HCl и спектрофотометрическое определение в элюате с реагентом Тихромином ( $\lambda = 470$  нм, 1 М HCl). Определению не мешают  $6 \cdot 10^4$  – кратные массовые количества Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> и NO<sup>3-</sup>;  $4 \cdot 10^3$  – кратные

количества  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $3 \cdot 10^2$  – кратные количества  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$ ; 80 – кратные количества  $\text{Y}^{3+}$ ; 70 – кратные количества  $\text{Cr}^{3+}$ ; 50 – кратные количества  $\text{Mo}^{6+}$ . Методика апробирована на реальных и стандартных образцах горных силикатных пород и сплавов.

*На кафедре АХ Воронежской ГТА* в статических условиях изучена сорбция паров представителей гомологических рядов алканов, аренов и алифатических спиртов на многостенных углеродных нанотрубках различного генезиса.

Изучено влияние природы растворителя (вода, этиловый и изопропиловый спирты, ацетон, толуол, бензол, хлороформ, гексан), краун-эфиров (12-краун-4, 15-краун-5, 18-краун-6, дициклогексан-18-краун-6) на сорбционные свойства тонких пленок циклополиэфиров на поверхности пьезокварцевых микровесов. Установлены особенности сорбции паров органических веществ различных классов (предельные и ароматические углеводороды, алифатические спирты, простые и сложные эфиры, кетоны, карбоновые кислоты) на тонких пленках краун-эфиров и разработан комплекс способов анализа сложных газовых смесей.

Разработан способ сорбционного концентрирования карбоновых кислот пенополиуретаном, немодифицированным и модифицированным фосфоорганическими экстрагентами (трибутилфосфат, трипропилфосфат, трикрезилфосфат, триоктилфосфиноксид). Изучены кинетические закономерности и механизм сорбционного извлечения резорцина жестким и эластичным пенополиуретаном. Определены константы адсорбционного равновесия в исследованных системах.

*В ИХТРЭМС КНЦ РАН* рассчитаны степени извлечения и коэффициенты распределения благородных металлов (Pt, Pd, Rh, Ru, Os, Ir, Au и Ag) в системах АКВАПАН – водный раствор при различных условиях.

### Экстракция

*В Нижегородском ГУ* разработана методика микроэкстракционного концентрирования с диспергированием экстрагента. Экстрагент в виде 1,5%-ного раствора в этиловом спирте вводится в образец анализируемой воды (6 – 7 мл). Объем экстрагента составляет 15 мкл. После накопления примесей в микрокаплях

диспергированного тетрахлорида углерода раствор подвергался центрифугированию и экстракт выделялся в конденсированном виде на дне конической центрифужной пробирки. Определение примесей в экстракте проводили хромато-масс-спектрометрическим методом. Методика опробована на концентрировании трихлорэтилена, тетрахлорэтилена, бензола и его гомологов, а также некоторых полициклических ароматических углеводородов. Значение коэффициента концентрирования составили 300 – 1100. Продолжительность микроэкстракции с диспергированием составляет 5 – 10 мин.

*На кафедре АХ МГУ* исследованы экстракционные свойства ионных жидкостей (ИЖ), содержащих комплексообразующие анионы, по отношению к ионам металлов, а также экстракция металлов в ИЖ в присутствии краун-эфиров. Используются «инертные» ИЖ – гексафторфосфат и бис(трифлил)имиды алкилметилимидазолия и синтезированные ИЖ с комплексообразующими анионами – салицилат триоктилметиламмония (TOMAS) и дигексилсульфосукцинат тетрагексиламмония (THADHSS). Подробно изучена экстракция ионов переходных металлов с помощью TOMAS. Доказан механизм экстракции железа (III), предложен возможный механизм экстракции других металлов. Показано, что THADHSS и TOMAS способны извлекать из водных растворов ионы некоторых щелочных и щелочноземельных металлов, особенно цезия (THADHSS – более эффективно). Изучена экстракция ионов щелочных и щелочноземельных металлов в ИЖ в присутствии краун-эфиров. Получены pH-зависимости экстракции, найдены оптимальные условия извлечения, в ряде случаев определен состав экстрагируемых комплексов.

*В лаборатории ядерно-физических и масс-спектральных методов анализа ИПТМ РАН совместно с ИФАВ РАН и ИФТТ РАН* изучено межфазное распределение микроколичеств нитратов и перхлоратов Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu между водными растворами  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  или  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  и растворами фосфорилзамещенного азаподанда  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NBU}$  в дихлорэтаноле. Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов, изучено влияние концентрации  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$  в водной фазе и природы органического растворителя на эффективность перехода ионов металлов в органическую фазу. Исследованное соединение проявляет более

высокую экстракционную способность по отношению к ионам металлов, чем монодентатные нейтральные фосфорорганические соединения. Изучено распределение палладия(II) между растворами соляной и азотной кислот и растворами производных 5-амино-[1,2,4]-тиадиазола в 1,2-дихлорэтаноле в зависимости от концентрации кислот в водной фазе и экстрагентов в органической фазе. Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов, рассчитаны концентрационные константы экстракции. Показана возможность использования макропористых полимерных сорбентов, нековалентно модифицированных исследованными реагентами, для сорбционного извлечения палладия(II) из азотнокислых растворов.

*На кафедре химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета совместно с Электростальским политехническим институтом (филиалом Московского института стали и сплавов) разработана информационно-поисковая система (ИПС) с базой данных, включающей коэффициенты распределения различных фенолов в гидрофобных, гидрофобно-гидрофильных, гидрофильных, индивидуальных и смешанных экстракционных системах без высаливателя и с высаливателем. База данных содержит информацию о физико-химических свойствах (плотность, вязкость, температура кипения, поверхностное натяжение, коэффициент проницаемости, прозрачность в УФ-области спектра), стоимости, пожарной (температура вспышки и температура самовоспламенения) опасности и токсичности (ПДК) компонентов экстракционной системы. Разработанная ИПС позволяет по обобщенным критериям и заданным граничным условиям находить оптимальные решения для конкретных аналитических задач с использованием экстракционно-спектрофотометрических, экстракционно-хроматографических и экстракционно-электрохимических методов.*

Разработана экстракционно-хроматографическая методика определения фенолов в водных растворах, в которой на стадии пробоподготовки выделение и концентрирование фенолов осуществляется методом холодной жидкостной экстракции ацетонитрилом при температурах 271-269 К (без образования фазы льда), а определение - методом обращенно-фазовой ВЭЖХ, в котором используется азеотропная водно-ацетонитрильная подвижная фаза. В усовершенствованной методике аппаратно упрощается и ускоряется

пробоподготовка, уменьшается расход реактивов по сравнению с известными методиками.

*На кафедре АХ Воронежской ГТА* показано, что гидрофильные водорастворимые полимеры можно использовать для экстракционного извлечения фенола, нитрофенолов (поли-N-винилпирролидон, поли-N-винилкапролактан), ванилина, *изо*-ванилина, *орто*-ванилина, этилванилина и ванилиновой кислоты (поливинилпирролидон, полиэтиленгликоли, поливинилкапролактама) из водно-солевых растворов. Установлено влияние природы распределяемого соединения, полимера, соли, кислоты и значения рН на коэффициенты извлечения и коэффициенты концентрирования. Для экстракционного извлечения витаминов группы В и синтетических пищевых красителей (Е102, Е110, Е122, Е124, Е129) из водных и водно-солевых растворов предложено использовать гидрофильные растворители и их бинарные смеси. Изучено влияние природы высаливателя и экстрагента, времени контакта фаз и соотношения объемов фаз на количественные характеристики экстракции. Оптимизирован состав подвижной фазы для селективного определения красителей в смеси методом хроматографии в тонком слое.

*На кафедре АХ Воронежского ГУ* разработаны способы экстракционного извлечения витаминов (аскорбиновой кислоты, никотиновой кислоты, фолиевой кислоты и рутина) и разделения их смесей водорастворимыми полимерами поли-N-виниламидного ряда. Установлена высокая эффективность извлечения индивидуальных витаминов (до 98%) и разделения смесей (до 90%).

*На кафедре АХ МГАТХТ* разрабатывается технология разделения ниобия и тантала экстракцией алифатическими спиртами. Челябинскому цинковому заводу выданы рекомендации по усовершенствованию экстракционного процесса получения индия высокой чистоты. Разработан экстракционный процесс разделения рения и молибдена, а также процесс очистки кислых производственных растворов от мышьяка, что позволяет существенно улучшить экологическую обстановку на предприятиях.

## Другие методы

*На кафедре АХ МГУ* продолжено изучение трековых мембран, модифицированных полиэлектролитными мультислоями (ПЭМ), как средства разделения и концентрирования органических соединений. Выявлены особенности структуры таких мембран. В мембранах, модифицированных слоями полиэтиленimina и полианетолсульфокислоты, ускоряется перенос ароматических аминов.

*На кафедре АХ СПбГУ* разработаны композиционные хроматомембранные матрицы для экспрессной хемосорбции микропримесей из потока газовой фазы. В предложенных политетрафторэтиленовых матрицах макропоры заполнены абсорбирующим раствором, а микропоры, по которым проходит поток газовой фазы, содержат адсорбционно-активный по отношению к выделяемым веществам материал – активный уголь БАУ или наноуглерод. Установлено, что введение в матрицу адсорбента, который не влияет на скорость химической реакции в растворе, приводит к значительному увеличению эффективности хемосорбционного выделения и позволяет в несколько раз сократить его продолжительность по сравнению с немодифицированными матрицами.

## Электрохимические методы анализа

### Общие вопросы

*На кафедре ФАХ Томского ПУ* разработаны основы метода оценки фазового состава электролитического осадка, полученного путем электроосаждения бинарного сплава при постоянном потенциале электроконцентрирования. Установлено, что по величине смещения потенциала анодного пика при селективном электроокислении электроотрицательного компонента из интерметаллического соединения (ИМС) можно определить потенциал пика селективного электроокисления электроотрицательного компонента из этого ИМС. Методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА) изучен фазовый состав электролитического осадка висмут-платина. Показано, что в процессе электроконцентрирования на поверхности графитового электрода (ГЭ)

формируются различные по составу ИМС платины и висмута: PtBi, PtBi<sub>2</sub>, Pt<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>. Электроокисление висмута из этих ИМС происходит селективно, что приводит к появлению на вольтамперограммах мультипиков. Методом ИВА изучен фазовый состав электролитического осадка висмут-золото. Показано, что в процессе электроконцентрирования на поверхности ГЭ формируется ИМС висмут-золото состава Au<sub>2</sub>Bi. Вольтамперная кривая селективного электроокисления висмута из ИМС с золотом может быть использована при определении висмута (III) методом ИВА.

Предложен новый способ модификации поверхности композитных углеродсодержащих электродов – в виде ртутного нано/микроэлектродного ансамбля (МЭА), обладающего высокой чувствительностью по отношению к кадмию (II), свинцу (II), цинку (II), меди (II) и большим сроком работы без обновления поверхности. Разработана методика изготовления МЭА. Разработана методика поверхностной модификации графитового электрода путем нанесения пленки арилдиазонийтозилата.

**В ИИХ СО РАН** предложен новый вариант электрохимического анализа, который объединил в себе принципы инверсионной вольтамперометрии и титриметрии. Метод дает возможность определять концентрацию анионов и катионов в растворе до 10<sup>-11</sup> М с погрешностью не более 5%., причем не только электроактивные компоненты растворов, но и неспособные к разряду-ионизации вещества. Возможности метода продемонстрированы на примере реакций:

- осаждения при определении органических тиолов и дисульфидов в биологических жидкостях, сульфидной серы в природных и питьевых водах, хлорид-ионов в германате висмута;
- комплексообразования при определении кальция и магния в водных и биологических средах;
- редокс реакций при экспрессной стандартизации мало устойчивых во времени растворов.

Сочетание двух методов позволяет одновременно исследовать кинетику и механизм электрохимических процессов, происходящих на поверхности рабочего электрода, и химических реакций в растворе.

## Потенциометрия ( в том числе ионометрия)

На кафедре АХ Казанского ГУ изучено поведение твердоконтактных сенсоров на основе тиакаликсареновых рецепторов с различными функциональными группами заместителей нижнего обода. Установлены коэффициенты селективности сенсоров в отношении ионов *s*-, *p*- и *d*-элементов. Показано, что в отличие от аналогичных рецепторов с азотсодержащими гетероциклами, изученных ранее, тиакаликсарены с карбоксилатной и аминокарбоксилатной функцией отличаются низкой селективностью отклика и позволяют проводить определение широкого круга переходных металлов в микро- и миллимолярном диапазоне их содержания. Это позволяет в перспективе использовать соответствующие сенсоры для суммарной оценки загрязнения объектов тяжелыми металлами. Получены характеристики чувствительности потенциометрических сенсоров с дендримерами на основе тиакаликсаренов с диаמידным ядром (0 и 1 генерации) в определении ионов серебра и железа. Показано, что дендримерные тиакаликсарены в отличие от традиционных аналогов характеризуются меньшим временем установления сигнала и рН-зависимостью стационарного потенциала. Получены самоассоциированные слои калликсаренов с амино- и карбоксилатными концевыми группами и исследована их электрохимическая активность и способность к распознаванию ионов переходных металлов и органических катионов.

Продолжены исследования по созданию мультисенсорной системы типа «электронный язык» для контроля качества пищевых продуктов, содержащих высокие концентрации антиоксидантов и органических кислот. В качестве сенсоров использованы планарные толстопленочные электроды, модифицированные полианилином и тиакаликсареновыми рецепторами с морфолидным, карбоксиламидным и гексиламидным заместителями. Проведены испытания спиртных напитков и этилового спирта с целью установления соответствия заявляемому содержанию этанола и торговой марке. Установлены условия, позволяющие достоверно разделить отдельные марки виски, коньяка и водки. При использовании метода главных компонент установлено наличие трендов рН и антиоксидантной емкости, что говорит о преобладающем влиянии на сигнал сенсоров и эффективность разделения добавок умягчителей,

антиоксидантов, янтарной кислоты, природных вкусовых веществ и колорантов. В то же время отсутствует значимое влияние этанола вплоть до 50%-ной концентрации на сигнал и его чувствительность к присутствующим в растворе антиоксидантам.

**В Уральском ГУ** изготовлены и электрохимически аттестованы новые медьселективные электроды, мембраны которых синтезированы золь-гель методом на основе функционализированного полисилоксана. Мембраны синтезированы по реакции сополиконденсации анилинпропилтриметоксисилана и тетраэтоксисилана в присутствии хлорида меди (II). Для предотвращения растрескивания мембран в реакционную смесь дополнительно вводили поверхностно-активные вещества: раствор алифатических аминов C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> (электрод I) и неол (электрод II). На торец графитового стержня помещали 2–3 капли полученной смеси, затем мембраны высушивали при 60°C в течение 3 суток.

Для активации полисилоксановой мембраны электроды вымачивали в 0.1 М HCl. Рабочий диапазон электродов находится в интервале 3.0–6.0 ед. pH. Электроды позволяют определять 10<sup>-4</sup>–10<sup>-1</sup> моль/л ионов меди. Крутизна основной электродной функции – 20.5±0.4 и 15.2±0.7 мВ/pCu для электродов I и II соответственно. Предел обнаружения составляет 5.4·10<sup>-5</sup> (электрод I) и 2.4·10<sup>-5</sup> (электрод II) моль/л. Время отклика зависит от концентрации рабочего раствора и составляет 5 мин в растворах с концентрацией сульфата меди (II) 10<sup>-6</sup>–10<sup>-4</sup> моль/л, 1–2 мин – в растворах с концентрацией 10<sup>-3</sup>–10<sup>-1</sup> моль/л. Относительная систематическая погрешность определения меди в образце латуни методом добавок с помощью электрода I составляет 3,15 %.

**На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ** исследованы электроаналитические свойства жидкоконтактных потенциометрических сенсоров, чувствительных к аминопенициллинам (ампициллину, амоксициллину, ампиопу, флемоксин солютабу) в водных и биологических средах. Оценены коэффициенты потенциометрической селективности сенсоров к ряду неорганических ионов (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HClO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Показана возможность применения сенсоров для определения аминопенициллинов в слюне здоровых и больных лиц.

**В Уральском ГЭУ** предложен простой в исполнении и информативный потенциометрический метод определения антиоксидантной активности (АОА)

природных объектов, биологических жидкостей и синтетических соединений. Суть метода заключается в использовании медиаторной системы Meox/Mered, характеризующейся определенным начальным окислительно-восстановительным потенциалом. Исследованы способы применения системы: иммобилизация системы на поверхности электрода и введение ее в раствор. Лучше вводить систему в раствор. Из ряда медиаторных систем выбрана смесь ферро- и феррицианидов калия. Оценена антиоксидантная активность фенолов и полифенолов, модифицированных гетероциклами, такими как пиримидин, 1,2,4-триазин и их азолоанелированных производных. Для изучения взаимодействия антиоксидантов (АО) со свободными радикалами разработан модифицированный потенциометрический метод исследования с использованием модельной реакции генерирования свободных радикалов. Показана возможность его использования для определения: стационарной концентрации свободных радикалов; скорости их генерирования; латентного периода реакции взаимодействия АО со свободными радикалами. Результаты работы свидетельствуют о том, что, в отличие от существующих методов оценки антиоксидантной активности, потенциометрический метод с медиаторной системой является простым, экспрессным, не требует дорогостоящего оборудования и расходных материалов и может быть с успехом использован для мониторинга окислительного стресса в организме человека с целью диагностики различных патологий, определения АОА пищевых продуктов, биологически активных добавок и лекарственных средств, контроля этого параметра в технологических процессах. Метод позволит обеспечить мониторинг окислительного/антиоксидантного баланса организма человека, проследить эффективность проводимой терапии, адекватно оценить анонсируемые препараты.

*На кафедре АХ МГУ* на основе планарного печатного электрода, модифицированного ионной жидкостью  $(C_{16})_2ImNO_3PF_6$ , твердой при комнатной температуре, получен миниатюрный твердоконтактный ионселективный электрод (ИСЭ), обладающий теоретическим откликом к нитрат-иону, хорошей воспроизводимостью и низким пределом обнаружения. Композиция на основе ИЖ  $C_{12}C_{11}Im PF_6$  и фталоцианата  $PctCoI$  использована для модифицирования поверхности печатного электрода и создания ИСЭ, обладающего теоретическим

откликом и высокой селективностью к иодиду; определение иодида возможно в присутствии 1000-кратных количеств хлорида, нитрата и перхлората.

*На кафедре АХ Воронежского ГУ* продолжены работы по исследованию скачков потенциала на границе раздела фаз ионообменная мембрана/растворы физиологически активных веществ (водорастворимые витамины, лекарственные препараты), позволяющие оценивать концентрацию потенциалопределяющих ионов в фазах раствора и мембраны.

*На кафедре химии факультета агрохимии, почвоведения и экологии Воронежского государственного аграрного университета* методом потенциометрического титрования выявлено наличие в препаратах гумусовых кислот функциональных групп различной кислотности и определены их силовые показатели.

### **Вольтамперометрия**

*На кафедре АХ Казанского ГУ* в продолжение исследований, связанных с разработкой химически модифицированных электродов (ХМЭ) с каталитическим откликом для вольтамперометрии органических соединений сопоставлена каталитическая активность частиц золота, палладия и родия, а также бинарных систем на их основе, электроосажденных на поверхности стеклоуглеродного электрода, на примерах окисления дофамина и аскорбиновой кислоты. Бинарная система Au-Pd имеет более высокую каталитическую активность по сравнению с индивидуальными благородными металлами, что проявляется в многократном увеличении тока окисления медиатора и уменьшении потенциала окисления субстрата. Установлена возможность совместного вольтамперометрического определения дофамина и аскорбиновой кислоты на электроде, модифицированном бинарной системой Au-Pd, разность потенциалов пиков окисления дофамина и аскорбиновой кислоты на ХМЭ составляет 200 мВ. Предложен способ совместного определения дофамина и аскорбиновой кислоты на этом электроде. Зависимость каталитического тока от концентрации субстратов линейна в интервале  $(1 \times 10^{-3} \div 1 \times 10^{-7})$  М и  $(5 \times 10^{-3} \div 1 \times 10^{-6})$  М для дофамина и аскорбиновой кислоты соответственно. Использование биметалла в качестве модификатора способствует

повышению селективности, чувствительности и стабильности каталитического отклика электрода.

Установлена высокая каталитическая активность бинарной системы Ir-Rh при окислении аскорбиновой кислоты (АК). Формирование на графитовой подложке биметалла Ir-Rh позволяют снизить перенапряжение, повысить степень обратимости электродной реакции и чувствительность определения АК (осадки иридия и родия в рассматриваемых условиях не проявляют каталитической активности по отношению к АК). Разработан способ амперометрического детектирования АК на этом ХМЭ в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА). Максимум тока наблюдается при потенциале 0,25 В, объеме инжектируемой пробы 0,6 мл и скорости потока 12 мл·мин<sup>-1</sup>. Зависимость ПИА-сигнала от концентрации АК линейна в интервале от  $2.5 \times 10^{-4}$  до  $2.5 \times 10^{-6}$  М. Относительное стандартное отклонение не превышает 5% во всем определяемом диапазоне концентраций. ХМЭ был использован для вольтамперометрического определения АК в некоторых фармпрепаратах.

Использование наноструктурированных графитовых материалов также способствует росту каталитической активности осадков металлов. Для формирования наночастиц палладия поверхность электрода из стеклоуглерода (СУ) модифицировали многостенными углеродными нанотрубками (УНТ). Сопоставлена каталитическая активность частиц палладия, осажденных на немодифицированном СУ и на СУ, покрытом слоем УНТ, при окислении щавелевой кислоты. При осаждении наночастиц палладия на УНТ величина каталитического тока окисления щавелевой кислоты увеличивается, а прирост тока практически не меняется, что связано с ростом истинной поверхности электрода. Величина каталитического эффекта зависит от способа получения и нанесения УНТ на поверхность электрода. Большой прирост тока наблюдается при осаждении наночастиц палладия на электроде с окисленными УНТ, полученными из суспензии на основе ДМФА. Полученные результаты использованы для разработки вольтамперометрического способа определения щавелевой кислоты. Использование электрокаталитического отклика ХМЭ по сравнению с немодифицированным электродом уменьшает предел обнаружения на два порядка.

Проведено сравнительное исследование характеристик гетерогенного переноса электрона и параметров электрохимического импеданса (сопротивление переноса заряда и емкость поверхностного слоя) электродов, модифицированных различными электрополимеризованными материалами (нейтральный красный, метиленовый синий, метиленовый зеленый) поверх ДНК и углеродных нанотрубок. Установлены оптимальные составы поверхностного слоя и влияние отдельных компонентов на скорость переноса электрона и диффузионную проницаемость поверхностного покрытия. Полученные данные могут быть использованы в оценке электрокаталитической активности модифицированных электродов, а также при использовании их как преобразователей сигнала в ферментных и ДНК-сенсорах. Показана возможность охарактеризовать взаимодействие ДНК в составе композитного покрытия с электрохимически активными интеркаляторами с пределами обнаружения до 10 нМ (даунорубицин, метиленовый синий).

Изучено электрохимическое поведение тетразамещенного тиакаликс[4]арена с пирокатехиновыми группами заместителей нижнего обода в конформации 1,3-альтернат в водноорганических растворах и на поверхности стеклоуглеродного электрода. Показано, что в гомогенных условиях реакция протекает с переносом восьми электронов с независимым окислением пирокатехиновых фрагментов и образованием хиноидных структур. Химизм превращения подтвержден данными кулонометрического эксперимента с электрогенерированными окислителями (феррицианид-ионы), а также ИК-спектрами продукта реакции. На поверхности электрода первичное окисление каликсарена приводит к формированию непроводящей пленки, обладающей высокой сорбционной активностью и удерживающей ионы переходных металлов. Получены гибридные покрытия на основе окисленного тиакаликсарена и ионов серебра и железа (II/III), демонстрирующие обратимый редокс-сигнал. Установлена возможность получения нанодисперсных частиц серебра в реакции химического окисления ионов серебра изученным тиакаликсареном в водноацетоновом растворе или на поверхности сенсора. Дисперсия сохраняет высокую стабильность при хранении и позволяет получать высоковоспроизводимые сигналы растворения серебра на поверхности электрода. Получены предварительные данные по использованию дисперсии

серебра в каликсареновой матрице для электрокаталитического определения тиохолина и допамина.

Установлено, что  $\alpha$ -токоферол электрохимически активен в доступной области анодных потенциалов в среде ацетонитрила и его смесей с водой на стеклоуглеродном электроде. Однако увеличение доли воды до 50 % и выше приводит к значительному снижению, а затем и полному исчезновению аналитического сигнала. Предложена схема электродной реакции, отвечающая за отклик. Оценено влияние ПАВ на окисление  $\alpha$ -токоферола в водно-ацетонитрильных смесях. Установлено, что ПАВ (N-додецилпиридиний бромид, Triton X-100 и цетилпиридиний бромид) увеличивают ток окисления  $\alpha$ -токоферола. Показано, что использование ПАВ позволяет понизить нижнюю границу определяемых содержаний и расширить диапазон линейной зависимости тока окисления от концентрации. Разработаны способы вольтамперометрического определения  $\alpha$ -токоферола в модельных растворах и лекарственных формах в присутствии ПАВ, которые можно рекомендовать для контроля качества фармпродукции.

*На кафедре АХ МГУ* найдены рабочие условия для вариантов ИВА со ступенчатой, дифференциально-импульсной, синусоидальной и квадратно-волновой развертками напряжения для совместного определения компонентов системы Cd(II) – Pb(II) – Cu(II) – Sb(III) – Bi(III) на ртутно-графитовом электроде (РГЭ). Исследованы состав и концентрации фоновых электролитов, условия формирования РГЭ, получения и растворения электрохимических концентратов. Показаны преимущества применения временной селекции аналитического сигнала и высоких скоростей разверток напряжения при измерениях на РГЭ.

На основании систематического исследования особенностей протекания электродных процессов с участием ионов тяжелых металлов в растворах, содержащих ПАВ разной природы, алифатические спирты, набухшие мицеллы, микроэмульсии установлено, что добавление нейтрального мицеллообразующего ПАВ Тритон X-100 приводит к устранению мешающего действия спиртов (этанола, н-пропанола, н-бутанола, н-пентанола, н-гексанола) на сигналы меди, свинца и кадмия в условиях анодной инверсионной вольтамперометрии. Использование композиции Тритон X-100 с н-пентанолом создает благоприятные условия для

вольтамперометрического определения свинца(II), кадмия(II) и меди(II) в присутствии углеводов (вследствие образования микроэмульсий).

*В ИПМ УрО РАН* установлены общие закономерности электрохимического восстановления урана(VI) и особенности формирования аналитического сигнала (АС) урана в минерально-органических фоновых средах, содержащих пиридин, диметилсульфоксид и диметилформамид, в т.ч. в буферных водно-органических растворах. Показано, что электровосстановление урана(VI) в средах, содержащих от 20 до 40 %об. растворителя, протекает необратимо с участием 1 либо 2 электронов при диффузионно-кинетическом контроле предельного тока, вклад диффузии в который возрастает с увеличением содержания в электролите органической составляющей. Найдены рабочие соотношения компонентов минерально-органического фона, значения скоростей сканирования потенциала и концентрационные интервалы  $U(VI)$ , обеспечивающие формирование четкого АС для линейных функций  $I_{\max} = f(C_{U(VI)})$ , предложены новые способы определения урана в растворах.

*В Томском ГУ совместно с Томским ПУ* проведено исследование по разработке золотых микроансамблевых электродов для вольтамперометрии. Найдены условия приготовления, разработаны критерии оценки качества и изучены области применения данных электродов в анализе.

*На кафедре АХ Кубанского ГУ* рассмотрены возможности применения новых синтезированных соединений класса формазанов в качестве модификаторов поверхности графитсодержащих электродов и использования их в вольтамперометрическом анализе. Методом циклической вольтамперометрии установлены значения их потенциалов окисления – восстановления на стеклоуглеродном электроде на фоне ДМФА + 0,1М  $KNO_3$ . Показано, что для всех исследуемых формазанов в анодной области наблюдается пик окисления, значение потенциала которого зависит от строения соединения. Отмечено смещение потенциала окисления в отрицательную область при замене арильного заместителя в гидразонной части на имидамидную группу. При замене арильного заместителя у мезоатома углерода на гетарильный на катодной кривой проявляется пик в области 0,3-0,4 В, что, вероятно, соответствует восстановлению нитрата тетразолия. Разработана и апробирована схема изучения вольтамперометрического

поведения синтезированных реагентов, учитывающая их различную растворимость в водных и органических растворителях. Для формазанов, нерастворимых в водной среде, рекомендовано поверхностное концентрирование на толстопленочном графитовым электродом планарной трехэлектродной системы.

*На кафедре стандартизации, сертификации и аналитического контроля Кубанского ГТУ* получены данные о полярографическом восстановлении комплексов никеля (II) и кобальта (II) с эриохромом черным Т (ЭЧТ). Если в объеме раствора при рН 6-7 преобладают протонированные ионные формы лиганда, то непосредственно у поверхности ртутного электрода в кислотно-основных равновесиях и равновесиях комплексообразования участвуют возможные продукты электрохимического восстановления эриохрома черного Т (цвиттер-ионные формы, анионы лиганда с зарядом минус один и минус два), в протонированных формах. Данные о влиянии рН раствора на равновесие комплексообразования ионов Ni (II) и Co (II) с эриохромом черным Т показали, что величина условной константы устойчивости для обоих ионов обратно пропорциональна квадрату активности ионов водорода. Сравнительная близость найденных значений констант устойчивости соответствующих комплексов Ni (II) и Co (II) может свидетельствовать о влиянии электрического поля электрода на равновесие поверхностного комплексообразования. При исследовании электрохимического поведения указанных систем в режиме адсорбционной катодной вольтамперометрии (стеклоуглерод + ртутная пленка) обнаружено, что ионы Ni (II) и Co (II) вызывают лишь расщепление и смещение к положительным потенциалам полярографического пика лиганда.

*В Уральском ГЭУ* получены новые знания об электрохимических свойствах наночастиц и наноструктур металлов (золота, серебра и висмута), как иммобилизованных на углеродсодержащие подложки, так и возникающих в процессе катодной активации соединений, синтезированных на поверхности электродов. Установлена взаимосвязь величины и распределения частиц металлов на поверхности с их электрохимической активностью, оценено влияние микрогеометрии поверхности на электрохимическое поведение наночастиц, что имеет большое значение для понимания процессов, происходящих на границе раздела «электролит-электрод». Предложен новый способ модификации

графитсодержащих поверхностей синтезированными на них нерастворимыми соединениями, из которых в результате катодной активации формируются электрохимически активные ультрамикро- и наноструктуры металлов. Оптимизированы условия получения химическим способом зольей серебра и висмута. Исследованы их оптические свойства и установлен средний размер частиц. На основании электрохимического изучения адсорбции наночастиц на углеродной поверхности получена новая информация о последовательном формировании адсорбционного слоя из электрохимически активных наночастиц и менее активных агрегатов серебра. Адсорбированные наночастицы формируют первый пик тока окисления металла, а их агрегаты – второй, более положительный анодный пик. Установлена корреляция между размером (степенью агрегации) частиц металла, их организацией на поверхности и процессами разряда-ионизации. Показано, что более электрохимически активная фаза металла-модификатора образуется на микронеоднородной и шероховатой графитсодержащей поверхности в виде редких и мелких кристаллов. На основании изучения зависимости аналитического сигнала элемента от потенциала и продолжительности концентрирования, скорости развертки потенциала, состава электролита выбраны рабочие условия концентрирования и определения тяжелых металлов и йода с помощью толсто пленочных углеродсодержащих электродов, модифицированных наночастицами металлов (ТУЭ/Менано). Определены аналитические и метрологические характеристики их определения с помощью ТУЭ/Менано.

Изучена электрокаталитическая активность синтетических органических катализаторов на основе макрогетероциклических систем, модифицированных азагетероциклами, при электроокислении креатинина. Предполагается, что электрохимическое окисление креатинина протекает с образованием катион-радикалов. Установлено, что процессом, лимитирующим скорость электрохимического окисления креатинина, является диффузия аналита к рабочей поверхности сенсора. Выбран и оптимизирован метод синтеза наночастиц NiO - метод обратной микроэмульсии, позволяющий получить наночастицы с узкодисперсным распределением по размерам. Получены хорошо выраженные сигналы электрокаталитического окисления креатинина в случае, когда в качестве катализатора выступали наночастицы NiO. Величина аналитического отклика,

генерируемого наночастицами NiO, существенно выше, чем у органических катализаторов. Получены линейные градуировочные зависимости аналитического отклика от концентрации креатинина в присутствии наночастиц NiO.

Исследованы синтезированные в ИОС УрО РАН полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) для селективного определения креатинина. Показано, что представленный ПМО на основе сшитой дивинилбензолом акриловой кислоты может быть использован для выделения креатинина из модельных растворов, имитирующих сыворотку крови человека, в режиме твердофазной экстракции с последующим хроноамперометрическим определением.

### **Кулонометрия**

*На кафедре АХ Казанского ГУ* предложен кулонометрический способ оценки биодоступности полифенолов, основанный на реакции полифенолов с электрогенерированными гексацианоферрат(III)-ионами. Установлено, что белки (казеин и бычий сывороточный альбумин) связывают рутин, кверцетин и дигидрокверцетин, что приводит к значительному снижению биодоступности полифенолов.

Электрогенерированные  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионы предложены в качестве реагента для оценки антиоксидантной емкости (АОЕ), обусловленной присутствием низкомолекулярных антиоксидантов. Показано, что зеленый и черный чай обладают близкой по значениям АОЕ. Установлено, что АОЕ растворимого кофе выше, чем АОЕ кофе в зернах, что связано с технологией получения растворимого кофе. Обнаружена корреляция между интегральной АОЕ по бромю и АОЕ по реакции с  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионами для напитков с коэффициентами корреляции 0,98773 и 0,90006 для чая и кофе, соответственно. Показано, что молоко значительно снижает АОЕ чая и кофе. Молочные белки (казеин, бычий сывороточный альбумин,  $\alpha$ -лактоальбумин и  $\beta$ -лактоглобулин) активно связывают полифенолы напитков в комплексы за счет межмолекулярного взаимодействия.

Найдены стехиометрические коэффициенты реакций электрогенерированных галогенов и гексацианоферрат(III)-ионов с синтетическими фенольными соединениями (производными гидрохинона, пирокатехина и пирогаллола).

Оценена интегральная АОЕ исследуемых соединений по реакции с электрогенерированным бромом. Показано, что наибольшей АОЕ обладают производные гидрохинона и пирокатехина.

Изготовлены модифицированные многослойными углеродными нанотрубками электроды, поверхность которых охарактеризована методом атомно-силовой микроскопии. Установлено, что углеродные нанотрубки значительно увеличивают шероховатость поверхности электрода (минимум в 20 раз) и представляют собой тесно переплетенные между собой червеобразные структуры. Найдены рабочие условия модифицирования поверхности электрода.

Установлено, что фенольные антиоксиданты электрохимически активны на электродах из углеродистых материалов в среде фосфатного буферного раствора рН 7,4. Найдены их аналитические диапазоны и пределы обнаружения. Использование модифицированного углеродными нанотрубками электрода позволяет расширить диапазон линейной зависимости тока окисления от концентрации исследуемых веществ. Для всех соединений наблюдается понижение предела обнаружения. Разработаны способы вольтамперометрического и кулонометрического определения гидрохинона, пирокатехина, пирогаллола и их производных.

Оценена возможность использования организованных сред в кулонометрии. Установлено, что поверхностно-активные вещества (ПАВ) в высоких концентрациях оказывают влияние на электрогенерацию брома, замедляя ее. Найдены рабочие диапазоны концентраций ПАВ. Показано, что использование ПАВ в кулонометрии липофильных соединений позволяет перейти к титрованию в водных средах, что помогает моделировать процессы, протекающие *in vivo*. Предложен способ кулонометрического определения  $\alpha$ -токоферола в лекарственных формах в присутствии N-додecilпиридиний бромида. Величина стандартного отклонения не превышает 2,8 %.

**В ГЕОХИ РАН** проведен детальный анализ основных причин отклонения экспериментально получаемых показателей точности определения основного компонента от теоретически возможных в методе потенциостатической кулонометрии. Проведена оценка показателей достигаемой точности метода, в том числе и разными исполнителями, в соответствии с рекомендациями РМГ 61-2003

на примере определения золота в образцах чистого золота при использовании прибора «ПИК-200». Показано, что систематические ошибки отсутствуют, а показатели точности (прецизионности, повторяемости и воспроизводимости) составляют 0,02-0,2%.

*На кафедре стандартизации, сертификации и аналитического контроля Кубанского ГТУ* кулонометрическое титрование двухосновных карбоновых кислот с концентрациями от 0,01 до 0,00001 М показало, что щавелевая, метилмалоновая, диметилмалоновая, янтарная, винная, яблочная, лимонная, малеиновая и фумаровая кислоты при концентрации, меньшей 0,05 М, диссоциируют по первой ступени значительно сильнее, чем следует из литературных данных по константам диссоциации. Последнее объясняется образованием димерных форм этих кислот, причем в растворах с концентрацией, большей 0,01 М, большинство этих димеров находится в циклической форме, что затрудняет диссоциацию по первой ступени. Проведено кулонометрическое титрование виноградных сусел и сухих вин. Показано, что кривая титрования позволяет достаточно точно находить содержание титруемых кислот, а сама форма кривых титрования – судить о степени связанности данных кислот с аминокислотами и антоцианами и другими компонентами вина. Разработаны приемы одновременного титрования до трех проб одновременно, что существенно сокращает определения. Математически по кривым титрования разработана оценка качества и подлинности вина. Применение трех измерительных электродов, одновременно помещаемых в ячейку, позволило повысить прецизионность получаемых результатов.

### **Иные методы**

*На кафедре АХ СПбГУ* продолжена разработка метода инверсионной кулонометрии. Реализован вариант метода с использованием электродов, полученных методом трафаретной печати, что позволило в десятки раз уменьшить объем раствора, и, соответственно, сократить время анализа.

*На кафедре АХ Воронежского ГУ* разработан метод полного разделения катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Метод основан на применении электролиза с чередующимися катионообменными мембранами марки МК-40 и

анионообменными мембранами МА-41. Для разделения применяли реакцию комплексообразования катионов щелочноземельных металлов с ЭДТА, позволяющую получить катионы щелочных металлов и комплексные анионы щелочноземельных металлов. Предложена потенциостатическая методика, которая позволяет по падению силы тока определить достижение полного разделения щелочных и щелочноземельных металлов, которые пространственно разделяются в разные секции. Метод может быть применен в качественном систематическом анализе смеси катионов. Его особенностью является выделение магния вместе с другими близкими к нему по свойствам катионами второй группы. Найден способ электрохимической регенерации комплексных солей щелочноземельных металлов с целью получения ЭДТА и повторного использования в процессе электродиализного разделения катионов щелочных и щелочноземельных металлов.

Изучено влияние гидратационных и сорбционных свойств ионообменных мембран в растворах аминокислот на процесс концентрирования лизина, аргинина и гистидина в электромембранной системе. Установлена взаимосвязь электроосмотического переноса с количественными характеристиками электродиализного концентрирования, позволяющего снизить предел обнаружения основных аминокислот.

*На ООО «Инновационное предприятие «Щёкиноазот»* изготовлены опытные образцы гетерогенных мозаичных мембран различных типов: АК-30, АК-45, АК-50, АК-55 и АК-70. Исследованы их физико-химические характеристики (электропроводность, мембранный потенциал, ионообменная емкость, предельная плотность тока в системе с ВМД и т.д.).

*На кафедре химии факультета агрохимии, почвоведения и экологии Воронежского государственного аграрного университета* разработана методика очистки препаратов гуминовых кислот (ГК) из щелочных почвенных экстрактов методом электродиализа. Используются ионообменные мембраны (МК-40, МА-40 и МА-41).

***Краткое резюме о проведенных в 2009 г. исследованиях в области ЭМА:***

- как и в предыдущий период, не все организации представили свои результаты, хотя они известны по публикациям;

- новые решения и важные результаты получены в работах по электродам -сенсорам, в создании которых использованы новые материалы как модификаторы (обеспечивающие каталитический амперометрический отклик с высокой чувствительностью или потенциометрический - с достаточной селективностью);
- новые материалы и приемы модификации с использованием нанокompозитов, в том числе и для ИВА, а также ИЖ следует выделить как достижение в развитии возможностей ЭМА;
- собственно сенсоры для потока жидкости и ультрамикрoэлектроды остаются актуальными для вольтамперометрии и амперометрии;
- как и ранее, кулонометрия представлена достаточно скромно, по существу двумя лабораториями, работы в них соответствуют передовому уровню, поскольку связаны с актуальными объектами анализа;
- прикладные аспекты ЭМА остаются в поле зрения специалистов, их активное заметное развитие определяется новыми задачами, связанными с появлением новых объектов анализа, в том числе из смежных областей. Актуальной остается проблема мультисенсорных систем с электрохимическим откликом.

### **Химические сенсоры**

В 2009 г. в мире шли интенсивные исследования различных типов химических сенсоров, при этом можно сказать, что развитие этой области аналитической химии испытывает «новую волну» (новый подъем исследований), связанную с появлением новых сенсорных материалов, с дальнейшим развитием мультисенсорных систем типа «электронный язык» и «электронный нос», с работами по значительному снижению нижней границы определения концентрации ионов и с новыми теоретическими подходами к описанию механизма функционирования сенсоров. Среди международных конференций, на которых были представлены работы в области сенсоров, следует отметить “Eurosensor” и “ISOEN” («электронный язык» и «электронный нос»).

Если говорить о российских работах в области сенсоров, то можно сказать, что они развиваются по многим современным направлениям. Важно отметить, во-первых, расширение географии исследований (Москва, Санкт-Петербург, Воронеж,

Казань, Саратов и др.) и, во-вторых, защита ряда интересных докторских и кандидатских диссертаций. Среди них можно отметить следующие:

Сысов В.В. «Мультисенсорные системы распознавания газов на основе металлооксидных тонких пленок и наноструктур» (д.т.н., Саратовский ГТУ, научный консультант – проф. Зюрюкин Ю.А.);

Шайдарова Л.Г. «Модифицированные электроды с каталитическими свойствами в органической вольтамперометрии» (д.х.н., Казанский ГУ, научный консультант – проф. Будников Г.К.);

Русанова Т.Ю. «Нано- и супермолекулярные системы в оптических, пьезоэлектрических сенсорах и тест-методах анализа» (д.х.н., Саратовский ГУ, научный консультант – проф. Штыков С.Н.);

Шамагсумова Р.В. «Электрохимические сенсоры на основе тетразамещенных тиакаликс[4]аренов (к.х.н., Казанский ГУ, научный руководитель – проф. Евтюгин Г.А.);

Агупова М.В. «Потенциометрическое определение лизина моногидрохлорида в водных растворах (к.х.н., Воронежский ГУ, научный руководитель – проф. Бобрешова О.В.);

Асанова Ю.В. «Определение легколетучих органических веществ в газовых средах с помощью тонких пленок краунэфиров» (к.х.н., Воронежская ГТА, научный руководитель проф. Кучменко Т.А.).

Некоторые из достижений приведены ниже.

**На кафедре радиохимии СПбГУ** проведены исследования по выбору оптимального состава мембран на основе системы поликристаллических  $Tl_4HgI_6$ – $Ag_2S$ , и изучены аналитические характеристики полученных сенсоров, селективных к таллию. Создан таллийселективный сенсор с мембранами на основе поликристаллической композиции 20 % мол.  $Tl_4HgI_6$  – 80 % мол.  $Ag_2S$  с пределом обнаружения  $2 \cdot 10^{-5}$  М и изучены коэффициенты селективности к ионам натрия, калия, кальция, цинка, кадмия, свинца и меди, лежащие в пределах  $10^{-4}$  –  $10^{-2}$  М. Созданию сенсоров предшествовало изучение твердотельных характеристик таллийсодержащих кристаллических мембран, при этом предложен метод твердофазного синтеза  $Tl_4HgI_6$ , определены коэффициенты диффузии таллия-204,

получены температурные зависимости общей электропроводности образцов  $Tl_4Hg_{16}$  и оценены величины электронной составляющей проводимости в  $Tl_4Hg_{16}$ .

Синтезированы полимерные сенсорные материалы 9-ти составов на основе комплексов металлопорфиринов с краун-эфирами, изготовлены и исследованы потенциометрические сенсоры. Большинство сенсоров обладают воспроизводимым откликом к изучаемым анионам ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $F^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ , сульфату, карбонату, малеату, тартрату, ацетату, цитрату) в широком интервале концентраций ( $10^{-6}$  –  $10^{-2}$  М). Угловой коэффициент (наклон) электродной функции сенсоров, например, на основе металлопорфирина марганца, к однозарядным анионам, в частности к нитрату, составляет - 54-57 мВ/дек, а для анионов двухосновных кислот - 28 мВ/дек для большинства сенсоров.

Разработаны методики применения сенсорных систем типа «электронный язык» для определения концентрации редкоземельных элементов в высокоактивных растворах, образующихся при переработке отработанного ядерного топлива.

Продемонстрирована возможность использования газочувствительной структуры металл/полимерный твердый электролит/диэлектрик/полупроводник (МЭДП-структуры) со слоем пластифицированного полимера на основе поливинилхлорида для определения концентраций диоксида углерода в воздухе. Показано, что в качестве твердого электролита может быть использован материал, применяемый для получения ионоселективных электродов, чувствительных к карбонат-иону в воде. Разработанные устройства могут использоваться для раннего обнаружения пожаров.

*На кафедре АХ МГУ* продолжены работы по лактатному биосенсору на основе фермента лактатоксидазы и планарных сенсорных структур с рабочим электродом, модифицированным берлинской лазурью. Сравнение биосенсора с зарубежными аналогами показало, что лактатный биосенсор обладает значительно улучшенными аналитическими характеристиками. Биосенсор стабилен при многократном анализе, а также при хранении: после полугода в запечатанном состоянии при  $4^\circ C$  чувствительность находится в пределах 10% от начальной величины. Правильность анализа подтверждена при анализе цельной крови.

*На кафедре химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета совместно с кафедрой фармацевтической химии и клинической фармации Воронежской государственной медицинской академии и кафедрой аналитической химии Воронежского государственного университета разработаны методики определения новокаина, винпоцетина, но-шпы и парацетама в инъекционных растворах с использованием мультисенсорных систем, основанных на микрофотографической цифровой регистрации эффектов набухания и контракции нескольких гранул различных полимерных сорбентов. Для редукации и интерпретации мультисенсорного сигнала применяли обобщенный показатель в виде лепестковых диаграмм, кластерный анализ и метод главных компонент. Такие мультисенсорные системы, сочетающие регистрацию нескольких цифровых изображений чувствительных элементов (видеосигналов) с их последующей хемометрической обработкой, предложено назвать «электронным глазом».*

*На кафедре АХ Воронежской ГТА с применением метода главных компонент сформирована мультисенсорная система для тестирования многокомпонентной смеси ароматобразующих веществ в составе депротеинизированной творожной сыворотки и экстракта якона. Обоснован способ формирования пленок модификаторов электродов пьезорезонатора методом электронной микроскопии.*

Изучен механизм взаимодействия ЛОВ линейного, разветвленного (на примере спиртов) и плоского (на примере аренов) строения с пленками 18-краун-6 и дициклогексан-18-краун-6.

Получены полуэмпирические уравнения, связывающее массовую чувствительность микровзвешивания с физическими свойствами сорбируемых веществ.

Разработана методология фиксирования и обработки откликов массива сенсоров в тестируемых газовых смесях и получения аналитического сигнала в виде кинетических интегральных и дифференциальных «визуальных отпечатков».

*Томский ГУ.* Завершено исследование взаимодействия серебра с дитизоном, иммобилизованным в полиметакрилатную матрицу. Разработана простая методика твердофазно-спектрофотометрического определения серебра с пределом

обнаружения 0,01 мг/л. Методика аттестована для определения серебра в питьевой и минеральной воде.

Исследовано влияние иммобилизации в полиметакрилатную матрицу на кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства 2,6-дихлорфенолиндофенола (ДХИФ). С применением твердофазной спектрофотометрии определены константа ионизации и формальные окислительно-восстановительные потенциалы иммобилизованного ДХИФ. Показано, что константа кислотности и формальные потенциалы ДХИФ после иммобилизации в полиметакрилатную матрицу уменьшаются. Исследовано взаимодействие аскорбиновой кислоты с иммобилизованным ДХИФ. Полиметакрилатная матрица с иммобилизованным ДХИФ может быть использована в качестве оптического элемента для определения восстановителей, в частности, аскорбиновой кислоты.

*На кафедре ФАХ Томского ПУ* предложен новый способ модификации поверхности композитных углеродсодержащих электродов, позволяющий формировать поверхность электрода в виде ртутного нано/микроэлектродного ансамбля (Hg-АМЭ), характеризующегося высокой чувствительностью по отношению к кадмию (II), свинцу (II), цинку (II), меди (II) и большим сроком работы без обновления поверхности. Проведены работы по оптимизации условий получения и изучению свойств ансамбля золотых микроэлектродов (МЭА) на композитной основе. Разработана методика изготовления МЭА. Разработана методика поверхностной модификации графитового электрода путем нанесения пленки арилдиазоний тозилата.

*На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ* оценены селективность и перекрестная чувствительность потенциометрических сенсоров на основе ионных ассоциатов тетраалкиламмония с  $\beta$ -лактамными антибиотиками. Разработаны массивы жидкоконтактных потенциометрических сенсоров для отдельного определения ампициллина, амоксициллина, бензилпенициллина и оксациллина в двух-, трехкомпонентных модельных смесях, лекарственных препаратах. Обработку аналитических сигналов проводили методом ИНС. Разработан потенциометрический сенсор, чувствительный к цефтриаксону. Оценены его электроаналитические и операционные свойства.

*Уральский ГЭУ* С использованием толстоплёночной технологии изготовлены и испытаны прототипы электродов, модифицированных ультрамикро- и наночастицами металлов. Испытание показало улучшение аналитических и метрологических показателей вольтамперометрического определения тяжелых металлов и йода: предела обнаружения, нижней границы определяемых концентраций, воспроизводимости и правильности результатов анализа, экспрессности. Электроды экологически безопасны, характеризуются длительным сроком службы без изменения электрохимических показателей. Разработан прототип сенсора для определения креатинина, чувствительным элементом которого являются наночастицы NiO, иммобилизованные на рабочей поверхности электрода. В качестве распознающего элемента сенсора выступает полимер с молекулярными отпечатками креатинина

*На кафедре АХ Воронежского ГУ* разработан хемометрически обоснованный массив потенциометрических сенсоров для определения аминокислот (лизин, глицин) и лекарственных препаратов (лидокаин, новокаин) в смешанных водных растворах с неорганическими электролитами. Мультисенсорная система включает неселективные наносенсоры на основе модифицированных перфторированных сульфокатионитовых полимеров (мембран, трубок, стержней), а также наборы классических ионоселективных электродов. Разработаны алгоритмы формирования и анализа суммарного отклика массива сенсоров.

Предложены способы определения  $\alpha$ - и  $\beta$ -аланина модифицированным пьезокварцевым резонатором. Для получения высокоселективных сенсоров синтезированы полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) аминокислот и проведены определения нейтральных аминокислот в водных растворах. Изучены свойства ПМО аминокислот. Проведены квантово-химические расчеты комплексов глицина с функциональными мономерами полимеров, используемых в молекулярном импринтинге, для объяснения их конформационных особенностей. Для подтверждения результатов расчетов использовали методы ИК-спектроскопии. По полученным данным определены энергии взаимодействия, заряды атомов и структурные параметры комплексов полимеров с изолированным и гидратированным глицином. Установлены особенности образования связей в предполимеризационном комплексе глицина с полимерами.

Разработаны методики установления свежести мяса прудовой рыбы (определяемый компонент - триметиламин), определения суммарного содержания фенола и формальдегида в образцах строительных отделочных материалов. Для идентификации веществ применяли систему типа "электронный нос" с использованием оригинальной информационно-поисковой системы. Разработан новый алгоритм определения органических токсикантов с использованием поверхностно модифицированных пьезорезонаторов.

*На кафедре химии факультета агрохимии, почвоведения и экологии Воронежского ГАУ* проведены исследования, посвященные определению газов-восстановителей (CO, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, и т.д.) в воздухе с помощью кварцевых пьезорезонаторов с электродами, модифицированными пектиновыми веществами. Препараты были нанесены на поверхность электродов кварцевых пьезорезонаторов распылением водных растворов, толщина полученных слоев составила 100-200 нм. Использование пектинов в качестве сорбентов позволило повысить стабильность работы пьезорезонансных сенсоров по сравнению с использованием низкомолекулярных сорбентов.

*В лаборатории проблем АХ ИОНХ РАН* разработана схема электросинтеза неорганических пленок биядерных комплексов гексацианоферратов переходных металлов (MeГЦФ) на поверхности стеклоуглеродного электрода (СУЭ). Показано, что включение Os(IV) и Ru(III) в состав пленки приводит к увеличению ее электрокаталитической активности. Изготовлен двухслойный нафийон-Ni(Ru)ГЦФ-СУЭ и разработаны методики его применения для определения гидразина в водах и биоаминов в растворенных лекарственных препаратах.

*В аналитической лаборатории ИНХ СО РАН* платиновые или стеклоуглеродные электроды, модифицированные нафийоном, предложены в качестве новых сенсоров, позволяющих исследовать электрохимию сложных мало растворимых соединений в твердой фазе. Изучены электрохимические свойства соединений включения  $\{trans-[Co(tm)_2Cl_2]@CB[8]\}Cl \cdot 14H_2O$ ,  $\{trans-[Co(tmOH)(tmO)]@CB[8]\}Cl_2 \cdot 22H_2O$  и  $\{trans-[Ni(tmOH)_2]@CB[8]\}Cl_2 \cdot 22H_2O$  по сравнению с исходными комплексами металлов. Показано, что включение комплексов металлов в кавитанд [8] приводит к изменению их окислительно-восстановительных характеристик. Доказано, что электрохимические превращения

«гостя» полностью обратимы, в отличие от «свободного» комплекса, и протекают внутри полости кавитанда.

*На кафедре АХ МГАТХТ* разрабатываются портативные полупроводниково-вые сенсоры на основе металлокомплексов порфиринов для экспресс-анализа ультрамикрпримесей сложных газовых сред в режиме реального времени. Одной из основных задач является определение механизма проводимости и изменения функции отклика квазидвумерных координационных полупроводников при воздействии на их поверхность детектируемых веществ. Развивается теоретическая модель функционирования квазидвумерных газочувствительных слоев металлопорфиринов, разрабатываются новые методы выделения аналитического сигнала, основанные на наблюдаемом нами эффекте влияния фотовозбуждения на кинетику и величину отклика газочувствительного элемента.

### **Хроматографические методы**

*В лаборатории химии благородных и цветных металлов ИОНХ РАН* разработан новый вариант метода жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой – пульсационно-циклическая жидкостная хроматография и его аппаратное оформление. Разделение проводится в каскаде колонок, состоящих из расположенных друг над другом камер, колонки соединены между собой в форме змеевика. Созданы теоретические основы метода. Метод перспективен для применения в препаративных целях, в аналитической химии и для разделения жидких смесей в промышленном масштабе, он отличается простотой и дешевизной аппаратного оформления.

*В лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН* развиты теоретические подходы к описанию равновесий и кинетики адсорбции и ионного обмена, на базе которых предсказаны новые эффекты и разработаны компьютерные программы для адекватного моделирования методов высокоэффективной хроматографии.

В результате исследований в области квантовой химии, физической адсорбции, ионного обмена и хроматографии разработаны математические модели процессов адсорбции и ионного обмена в области Генри, позволяющие описывать хроматографические методы с использованием фундаментальных физико-химических параметров. Цели моделирования — предсказание поведения

неизвестных веществ в условиях хроматографического эксперимента, оптимизация разделения сложных смесей и идентификация их компонентов. В этой связи:

- развит теоретический подход к описанию межмолекулярных взаимодействий, который позволяет проводить априорный расчет параметров адсорбционного равновесия (энергии, константы Генри) сложных молекул углеводородов без использования эмпирических данных; предсказан тонкий эффект фазового перехода второго рода при адсорбции молекул с внутренним вращением; обнаружен эффект ограничения свободы циклических молекул при адсорбции на шероховатых адсорбентах; количественно обоснован эффект конформационной перестройки макромолекулы неподвижной фазы при контакте с молекулой адсорбата в газо-жидкостной хроматографии;
- созданы и находятся в стадии отладки программы (MOLCHROM, INKVERTI и др.) расчета параметров молекул и их удерживания в высокоэффективной газовой хроматографии (газо-адсорбционный и газо-жидкостный варианты) для произвольно заданного температурного режима;
- усовершенствован метод динамической карты хроматографической системы с целью описания градиентных режимов ионной хроматографии; в результате теоретических и экспериментальных исследований в области ионной хроматографии разработана математическая модель, реализованная в программном продукте IONCHROM.

Исходные данные для программ представляют собой естественные величины, характеризующие подвижные и неподвижные фазы, молекулы, ионы и параметры узлов и режимов хроматографа.

## **Газовая хроматография**

### ***Лаборатория газовой хроматографии химического факультета СПбГУ.***

Охарактеризованы новые алгоритмы оценки газохроматографических индексов удерживания на основе прямых и обратных аддитивных схем. Установлены их ограничения, выявляемые с помощью алгебраических операций с линейными кодами химических структур.

Проведено сравнение различных характеристик полярности органических соединений, используемых в органической химии и хроматографии. Выявлено

сочетание хроматографических (разности индексов удерживания на стандартных полярных и неполярных фазах) и физико-химических (разности индексов температур кипения и молярных рефракций) параметров, характеризующееся максимальным коэффициентом корреляции.

Аддитивная схема оценки газохроматографических индексов удерживания, использованная при идентификации продуктов свободнорадикального хлорирования циклогексана, распространена на продукты ионного хлорирования алифатических кетонов. Результаты представлены в форме, допускающей их использование для идентификации продуктов хлорирования любых алифатических кетонов без привлечения масс-спектрометрических данных.

Разработан газохроматографический метод определения ограниченной взаимной растворимости органических жидкостей, в том числе компонентов гетерофазных систем. Точность метода проверена для ранее охарактеризованных систем гексан/ацетонитрил, гексан/нитрометан, после чего он был использован для характеристики новых систем гексан/2,2,2-трифторэтанол, октан/перфтордекалин, перфтордекалин/ацетонитрил и др.

Разработан алгоритм, позволяющий предсказывать необходимость дериватизации для газохроматографического анализа на основании совокупностей физико-химических констант определенных соединений.

Предложен способ выявления ошибочных литературных данных по хроматографическим индексам удерживания, основанный на анализе гистограмм распределения значений этих параметров. Способ применяется при создании базы данных по индексам удерживания Национального института стандартов и технологии (США).

*На кафедре АХ Воронежского ГУ* разработаны способы определения жирнокислотного состава фосфолипидов методом газовой хроматографии и определена структура фосфолипидов, входящих в состав масла льна, ляллеманции и чужбы. Определен состав фосфолипидных комплексов связанных и свободных фосфолипидов семян льна и чужбы. Показано, что в свежесжатых маслах (не более суток после изготовления) практически не содержится патогенных фосфолипидов типа лизофосфатидилхолина, но в процессе очистки и дезодорации этих масел количество лизоформ фосфолипидов резко увеличивается из-за окисления.

С целью создания новых материалов для газовой и жидкостной хроматографии получен ряд гидрофилизированных мезопористых адсорбентов на основе MSM путем его сульфирования и введения гидрофобных фенильных групп. Изучено влияние соотношения модификатора и сульфорирующего агента, а также температуры реакции и природы растворителя на степень сульфирования. Получены зависимости термостабильности материала от условий модификации с использованием ИК-спектроскопии диффузного отражения с приставкой для нагревания и методом DTG. Определено влияние соотношения модификатора и сульфорирующего агента на распределение пор полученных образцов по данным изотерм адсорбции БЭТ.

### **Высокоэффективная жидкостная хроматография**

*На кафедре АХ МГУ* разработан алгоритм идентификации органических азотсодержащих веществ малой молекулярной массы с использованием в качестве основного метода ВЭЖХ-МС, и вспомогательных методов – ГХ-МС, ВЭЖХ, спектроскопии ЯМР и УФ для подтверждения предложенной структуры. Достоверно (с использованием веществ-стандартов) идентифицированы продукты трансформации несимметричного диметилгидразина (НДМГ): диметилгидразид муравьиной кислоты, 1-метил-1,2,4-триазол, диметилгуанидин, диметиламин, метил- и триметилгидразин, диметилгидразоны формальдегида, ацетальдегида и глиоксаля, 1,5,5-триметилформазан. Диметилгидразид муравьиной кислоты и диметилгуанидин впервые идентифицированы как продукты трансформации НДМГ.

Синтезированы новые монолитные сорбенты на основе полидивинилбензола. Для получения монолитов в качестве инициатора полимеризации использовали низкотемпературный дициклогексилперокси-дикарбонат.

Разработан гибридный функциональный наноматериал для жидкостной хроматографии на основе силикагеля (5 мкм) с адсорбированными наночастицами золота, стабилизированными органическими лигандами (L-цистеин, пиридилтиол, хитозан), которые ковалентно закреплены на поверхности наночастиц. Изучены хроматографические свойства сорбентов на примере ряда модельных соединений: замещенных анилинов, фенолов, бензойных кислот, а также пиридинов.

Рассмотрены возможности, достоинства, недостатки и перспективы использования сверхкритических флюидов для разделения и извлечения комплексов металлов с органическими реагентами. Показаны возможности методов для определения металлов в различных объектах.

В рамках расширения возможностей реакционной жидкостной хроматографии рассмотрены реакции нуклеофильного присоединения к карбонильной группе и нуклеофильного замещения. Изучено взаимодействие гидразинов и характеристики полученных производных с альдегидами - коричневым и *n*-диметиламинокоричным, - а также диальдегидами - *o*-фталевым и 2,3-нафталиндиальдегидом. Также в качестве дериватизирующих реагентов были выбраны хлорнитрозамещенные бензофуразаны и дансилхлорид. Найдены условия образования производных с гидразинами, их детектирования и хроматографического определения с учетом возможных мешающих компонентов пробы. Наилучшие результаты получены для 2,3-нафталиндиальдегида (НДА), который селективен к гидразинам, и 4-хлор-5,7-динитробензофуразана (дБФЗ). Пределы обнаружения с предварительным сорбционным концентрированием пробы для НДА-производных составили 2 нг/л для гидразина и метилгидразина и 50 нг/л для НДМГ при обработке 50 мл пробы. On-line концентрирование дБФЗ-производных позволило определять НДМГ на уровне 5 мкг/л для 100 мл пробы.

*На кафедре АХ Кубанского ГУ* разработана ВЭЖХ методика определения опийных алкалоидов в растительном сырье, позволяющая упростить схему пробоподготовки, снизить трудоемкость и уменьшить время анализа. Показано, что для количественной оценки содержания морфина и кодеина возможно использование относительного массового коэффициента. Относительный массовый коэффициент морфина к метилстеарату составляет 0,94, а кодеина - 0,96. Методика внедрена в практику судебной экспертизы.

*На кафедре АХ Воронежского ГУ* проведено сорбционное выделение фенобарбитала на неионогенном сорбенте Стиросорб. Установлено, что степень извлечения фенобарбитала достигает 91%. Создан элюент, позволяющий проводить полную десорбцию. Предложена методика определения фенобарбитала методом ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием.

## Тонкослойная хроматография

*На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ совместно с ИНХС РАН* разработаны научные основы нового варианта ТСХ с управляемой газовой фазой (ТСХ-УГФ), расширяющего возможности метода ТСХ. Разработаны конструкции установок для УГФ-ТСХ, позволяющие направленно изменять состав газовой фазы внутри герметической камеры как в динамическом, так и в статическом режимах. Показано, что в основе метода УГФ-ТСХ лежит изменение кислотно-основного равновесия и сольватации молекул сорбатов в тонком слое элюента непосредственно на хроматографической пластинке, вызванные сорбцией газомодификатора. Выявлены закономерности влияния газовых фаз кислотного (углекислый газ, пары уксусной кислоты) и основного (аммиак) характера, а также паров протонодонорного этанола на разделение производных бензойных кислот и фенолов с донорными и акцепторными заместителями, изомеров нитроанилинов и других ароматических аминов на прямой и обращенной С-18 фазе, а также полиамиде-11. Постепенное и направленное изменение величины рН подвижной фазы при абсорбции газа и различие в величинах рК протолитов позволяют изменять и дифференцировать во времени их химические формы и сольватацию разделяемых соединений и, следовательно, их сорбционные свойства и подвижность. Изменение подвижности, эффективности и селективности разделения зависит от природы сорбата, сорбента (прямая, обращенная фаза или природа связующего для сорбента) и разделяемых соединений. Предложены методики разделения смесей фенола и глюкозы в технических водах ЦБК, трех аминокислот (аргинина, гистидина и орнитина) в моче, пищевых красителей в безалкогольных напитках, отличающиеся большей эффективностью и селективностью по сравнению с известными способами определения.

## Капиллярный электрофорез и родственные методы

*На кафедре АХ МГУ* продолжены работы по синтезу и изучению новых псевдостационарных фаз в режиме микроэмульсионной электрокинетической хроматографии (МЭЭКХ). Получены данные о влиянии добавок неионогенных полимеров на селективность разделения и величину ККМ для поверхностно-активного вещества в режиме МЭЭКХ. Так называемые биконтинуальные

микроэмульсии охарактеризованы в качестве псевдостационарных фаз. Предложен способ одновременного разделения водо- и жирорастворимых витаминов в режиме МЭЭКХ. С помощью разработанного способа проанализирована серия витаминных blends. Применение микроэмульсии в качестве экстрагента витаминов позволило существенно упростить пробоподготовку. Установлена лучшая корреляция величины  $\log P$  серии биогенных аминов и логарифмов коэффициентов удерживания с использованием биконтинуальных микроэмульсий в качестве ПСФ по сравнению с классической МЭЭКХ. Предложен алгоритм подбора условий разделения веществ, сильно различающихся по гидрофобности в режиме МЭЭКХ.

Продолжена работа по разделению энантиомеров профенов (ибупрофена, кетопрофена, фенпрофена, индопрофена и флюрбипрофена) в присутствии макроциклического антибиотика эремомицина. Исследовано влияние концентрации эремомицина в фоновом электролите на величину и направление электроосмотического потока.

*В лаборатории газовой хроматографии химического факультета СПбГУ* установлены возможности использования лигандного обмена в условиях капиллярного зонного электрофореза (ЛОКЭ) для обнаружения и количественного определения сахаров (глюкоза, фруктоза, сахароза), аминов и аминокислот в форме поглощающих в УФ-области комплексов (медно-аммиачный раствор в составе рабочего электролита). Выявлены доминирующие факторы при выборе систем лигандного обмена и аналитов для ЛОКЭ: природа металл-комплексообразователя; природа противоиона; наличие в составе рабочего буфера конкурирующих добавок; рН рабочего электролита. Предложен способ одновременного определения глюкозы в форме комплекса с ионами меди и неорганических катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  (косвенное УФ-детектирование) в диализирующем растворе и сыворотке крови больных с почечной недостаточностью. Использование on-line концентрирования (динамический рН-скачок) в условиях ЛОКЭ позволило снизить пределы обнаружения аминокислот в 20-30 раз.

Для определения белков и пептидов методом капиллярной электрохроматографии изготовлено (синтезировано) шесть монолитных капиллярных колонок на основе глицидилметакрилата, метилметакрилата и

этиленгликольдиметакрилата (инициатор – азо-*бис*-изобутиронитрил) с последующей постфункционализацией бутилэтиламиноом для формирования электроосмотического потока. Получены оценочные характеристики по величине электроосмотического потока (ЭОП), воспроизводимости параметров электромиграции аналитов на модельных смесях белков (миоглобин, альбумин, лизоцим и инсулин). Приготовлены первые образцы капиллярных монолитных колонок на основе метилметакрилата для капиллярной электрохроматографии. Установлено влияние состава полимерной смеси (мономер, сшивающий агент, порогенный растворитель) на структуру и пористые характеристики монолитов. Исследовано влияние условий полимеризации на характеристики монолитных колонок при термическом иницировании процесса. Получены оценочные данные распределения пор по размерам для синтезированных монолитов. Оптимизированы условия разделения белков на примере альбумина, инсулина и овальбумина в режиме КЭХ на монолитных колонках на основе метилметакрилата.

*На кафедре АХ СПбГУ* на примере определения микроконцентраций цинка и кадмия при их совместном присутствии в объекте анализа обоснован новый подход к выбору условий концентрирования аналитов для последующего капиллярно-электрофоретического анализа концентрата. Разработана методика капиллярно-электрофоретического определения Zn и Cd, имеющая следующие характеристики: время анализа, включая концентрирование аналитов из пробы объемом 50 мл, составляет 30 мин; диапазоны определяемых концентраций 0,01 – 0,2 мг/л для Cd и 0,005-0,1 мг/л для Zn.

*В Уральском ГУ* исследовано электрофоретическое поведение N,N-ди(2-карбоксиил)анилин (АДК), N,N-ди(2-карбоксиил)-3,4-ксилидин (3,4-КДК), ЭДТА, их комплексов с ионами меди (II) и других переходных металлов при варьировании природы, концентрации и значения pH ведущего электролита; природы и концентрации модификатора потока; концентрации компонентов в пробе; способа проведения реакции комплексообразования; полярности источника и величины рабочего напряжения; температуры; объема введенной пробы и способа ввода; длины волны детектирования.

Количественное определение меди (II) с N-арил-3-аминопропионовыми кислотами (ААПК) затруднено из-за невысокой устойчивости образующихся

комплексов и их лабильности, что приводит к разрушению комплексов в процессе электрофоретического анализа. Использование более сильного комплексообразующего реагента – ЭДТА – позволяет проводить количественное определение не только меди (II) в виде комплекса Cu(II)-ЭДТА, но и ионов других металлов. Для ионов никеля (II) и кобальта (II) наблюдается прямолинейная зависимость исправленной площади пика от концентрации в интервале  $1 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-4}$  М. Для ионов меди (II) линейность сохраняется до концентрации  $5 \cdot 10^{-6}$  М, предел обнаружения составляет  $1,7 \cdot 10^{-6}$  М. При больших концентрациях ионов металлов наблюдается отклонение градуировочных графиков от прямолинейности, поскольку небольшой избыток реагента не обеспечивает полноты комплексообразования. Наименьшее отклонение наблюдается для наиболее прочного комплекса Cu(II)-ЭДТА.

Разработана методика электрофоретического определения ионов меди (II) в водах с использованием ЭДТА в качестве комплексообразующего реагента. Методика достаточно проста и экспрессна, не требует использования труднодоступных реагентов и предварительного концентрирования пробы. Методика применена для определения меди в питьевой, водопроводной и речной воде.

### **Хромато-масс-спектрометрия**

*На кафедре АХ МГУ* изучена возможность применения метода главных компонент для выделения «чистых» масс-спектров в ГХ-МС анализе и показано, что данный метод (при соответствующей оптимизации) позволяет получить индивидуальные «чистые» масс-спектры для органических веществ, времена удерживания которых отличаются менее чем на один скан.

В рамках развития методологии сорбционного концентрирования следов среднелетучих органических веществ различной полярности из органических растворов и их определения методом ГХ - МС разработаны условия определения ряда анаболических стероидов, моносахаридов, фармацевтических препаратов в органических растворах и экстрактах.

## Спектральные методы

### Методы атомного спектрального анализа.

**Атомно-эмиссионный анализ.** В Омском ГУ разработан способ устранения влияния случайных совпадений на результаты качественного спектрального анализа объектов сложного состава. При расшифровке спектра пробы с помощью системы компьютерной идентификации (СКИ) элемент не опознается, если число проявившихся в спектре пробы аналитических линий этого элемента не превышает максимального количества совпадений, которое с заданной вероятностью и с учетом точности измерений можно получить случайно, в отсутствие данного элемента в пробе. Проверка работы СКИ проведена в ходе компьютерной расшифровки множества спектров модельных смесей (вплоть до 10-компонентных) и ряда стандартных образцов горных пород. При фотоэлектрической регистрации спектра с помощью многоканального анализатора МАЭС-10 с надежностью 0,95 опознаются все включенные в лабораторную базу данных и действительно присутствующие в пробе макроэлементы ( $>0,01\%$ ). Элементы, присутствующие на уровне  $10^{-2}$ – $10^{-4}\%$ , опознаются не всегда, элементы, содержание которых  $<10^{-4}\%$ , как правило, не опознаются.

В Липецком ГТУ разработаны методики определения бора, железа (III), хрома (III) в порошках для плазменной наплавки, железа (III), кальция и алюминия в магниальных огнеупорах, ниобия в феррониобии методом АЭС с ИСП с предварительной микроволновой автоклавной пробоподготовкой. Оптимизирован состав смеси для разложения образцов с учётом присутствия в них трудноразлагаемых и летучих компонентов и параметры вскрытия пробы в автоклаве. Предел обнаружения бора, хрома (III) и железа (III), в наплавочных материалах составляет:  $3,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $7,6 \cdot 10^{-5}$ ;  $2,0 \cdot 10^{-2}\%$  масс., ср. - 0,003; 0,002 и 0,006 соответственно. Продолжительность анализа сокращается по сравнению со стандартными методиками в 6-13 раз. Методики апробированы при анализе реальных объектов металлургической промышленности и успешно применяются в лаборатории металлургического предприятия.

В Томском ГУ рассмотрена возможность создания многоцелевого программного комплекса, позволяющего автоматизировать разработку

высокоэффективных методик для анализа различных объектов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с плазменными источниками. Комплекс предусматривает создание и введение необходимой базы данных о составе, структуре и свойствах материалов, для которых будут создаваться методики, особое внимание уделяется объектам окружающей среды. Для этого класса объектов представлены нормативы, приведенные в строгое соответствие с международными требованиями основополагающих документов (ГОСТ Р/МЭК 17025-2006 и ГОСТ Р ИСО 5725-2002). Программный комплекс предусматривает проведение предварительных теоретических исследований с помощью оценки возможности протекания тех или иных высокотемпературных реакций в зоне разряда, оказывающих существенное влияние на формирование аналитического сигнала. Для расчетов параметров плазмы создан специальный раздел хемометрики, позволяющий на основе закономерностей и классических представлений о природе эмиссионного спектрального анализа по преобразованным формулам проводить стабилизацию электрических разрядов в источниках возбуждения. Программный комплекс предусматривает тупиковые пути, выход из которых осуществляется с помощью динамического режима поиска решений. Из программного блока оптимизации анализа осуществляется переход в блок метрологической аттестации методик, в соответствии с рекомендованными алгоритмами (РМГ 61-2003, ГОСТ Р ИСО 5725-2002, РМГ 76-2004). На завершающем этапе программный комплекс оснащен блоком, с помощью которого осуществляется оценка жизнеспособности методики в условиях ее функционирования. Предлагаемый программный комплекс хорошо согласуется с выведенными на рынок аналитических услуг компьютерными программами.

Завершена разработка и проведена метрологическая аттестация 6 методик атомно-эмиссионного анализа с использованием многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) как стандартов организации:

- методика установления элементного состава веществ высокой чистоты, наноматериалов и других порошкообразных и металлических образцов сложного состава;

- методика определения алюминия, железа, меди, титана, циркония, цинка в полимерных нанокompозитах на основе полимерной матрицы с распределенными в ней фазами керамик или металлов;
- методика определения алюминия, бора, железа, иттрия, кальция, кремния, меди, титана, цинка, циркония в керамо-матричных нанокompозитах с распределенными в них оксидными фазами;
- методика определения ванадия, железа, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка в природных, сточных и питьевых водах;
- методика определения бария, бериллия, железа, марганца, меди, никеля, олова, свинца, титана, хрома в пробах воздуха (атмосферного, рабочей зоны и выбросах);
- методика определения водорастворимых форм металлов (ванадий, железо, кадмий, кобальт, марганец, медь, никель, свинец, хром и цинк) в пробах почвы.

**Атомно-абсорбционный анализ.** *На кафедре АХ МГУ* показана возможность прямого одновременного атомно-абсорбционного определения взвешенных форм Cd, Pb, Hg в речных и морских водах с двумя независимыми стадиями фракционного испарения твердых взвесей (ниже 10000С и выше 15000С) в системе “тигель-испаритель-стержень-приемник”. Для анализа конденсатов предложен электротермический атомизатор “стержень-ячейка-стержень” с двумя зонами испарения и общей независимо нагреваемой аналитической зоной. Такой подход позволяет определять кадмий и свинец на уровне ниже кларковых значений для взвешенного вещества, ртуть – в диапазоне средних и повышенных содержаний.

Продолжен сравнительный анализ атомно-абсорбционных определений с использованием ламп с полым катодом и источника со сплошным спектром в сочетании с монохроматором высокого разрешения. Для каждого из подходов сделаны оценки пределов обнаружения и метрологических характеристик анализа. Показано, что в зависимости от элемента предел обнаружения для ААС с источником сплошного спектра снижается в 2 – 6 раз по сравнению с традиционным вариантом ААС.

**В Уральском ГУ** разработан прямой метод определения микропримесей свинца и сурьмы в особо чистой меди методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией (в интересах комбината Уралэлектромедь).

Определение свинца, сурьмы на фоне высокого солевого состава пробы в производственных электролитах и твердых продуктах, основным компонентом которых является медь, прямым атомно-абсорбционным или атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методами считается, по литературным данным, практически невозможным. Для проведения анализа следует удалить основную часть матрицы либо обеспечить концентрирование микропримесей в 2-5 раз. Использование спектрометра Solaar М6 с электротермической атомизацией с применением коррекции фона Зеемана позволило получить лучшее соотношение «сигнал/шум» без предварительного удаления матрицы. Температурная программа включала стадии высушивания пробы, пиролиза и атомизации. Для определения концентрации аналитов в пробе наиболее приемлемым оказался метод добавок. В качестве добавки использовали водные растворы определяемых элементов. Использование для градуировки ГСО ионов меди не представлялось возможным, так как было установлено, что ГСО ионов меди содержит в 50-100 раз больше свинца, чем предполагалось в исследуемых объектах. Оценка предела обнаружения методики проведена с использованием образцов с минимальными значениями содержания примесей и составляет для свинца  $3,1 \cdot 10^{-5}\%$ , для сурьмы  $3,2 \cdot 10^{-5}\%$ . Эти величины на порядок ниже пределов обнаружения по ГОСТ 27981.4-88.

*На кафедре АХ Кубанского ГУ* в рамках работы по электротермическому атомно-абсорбционному анализу с атомизацией элементов в графитовой печи в условиях подавляющего присутствия карбонизованной матрицы разработан новый перманентный модификатор на основе активированного угля, включающий в себя тугоплавкий карбид и иридий. С использованием модификатора удалось повысить температуру озоления пробы на 200оС без потери определяемого элемента. Модификатор эффективен при определении As, Sb, Pb, Cd и Se. Стабильность значений аналитических сигналов при этом сохранялась, как минимум, до 400 измерений. Проведены кинетические исследования процессов формирования атомных паров определяемых элементов в графитовой печи в присутствии перманентного модификатора для установления особенностей атомизации элемента. Разработаны и апробированы методики определения легколетучих элементов в сточных водах и препаратах на органической основе.

**В ЦЛАВ ГЕОХИ РАН совместно с ИФХЭ РАН** проведены исследовательские работы по использованию композитных наночастиц серебра в качестве термосенсибилизаторов при лазерной локальной гипертермии опухолей. Разработана ААС (пламенный и электротермический вариант) методика определения серебра в органах и тканях мышей. Выбраны оптимальные условия минерализации органической составляющей проб и количественного перевода металлического серебра (в виде нитрата) в анализируемый раствор.

Выбраны условия АЭС-ИСП определения наночастиц  $\text{SiO}_2$  в растворах, содержащих органические вещества. Показана возможность введения в плазму коллоидных растворов, содержащих наночастицы  $\text{SiO}_2$  разного размера и этиловый спирт. Плазма горит стабильно при содержании спирта в растворе не более 25%. Исследована зависимость аналитических сигналов кремния от мощности, высоты зоны наблюдения плазмы и размера наночастиц. Определено содержание кремния в осадках и надосадочных жидкостях с целью изучения синтеза композитных наночастиц серебра по схеме ядро/оболочка, где ядро – диэлектрик ( $\text{SiO}_2$ ), оболочка – серебро.

**Методы лазерной спектроскопии. В ИПТМ РАН** разработана и изготовлена новая конструкция атомизатора для магнетронного распыления образцов в тлеющем разряде в варианте, аналогичном технологическому процессу реактивного напыления тонких слоёв и пленок оксидов металлов из газовой фазы. Методом лазерной атомно-флуоресцентной спектрометрии соединений ванадия в газовой фазе начато исследование состава газовой фазы и идентификация линий в полученном спектре в зависимости от параметров распыления.

**Отдел диодной лазерной спектроскопии ИОФАН.** В рамках программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов» по проекту «Диодная лазерная спектроскопия (ДЛС)» проведены исследования, направленные на снижение пределов обнаружения при регистрации спектров поглощения молекул методом ДЛС. Результаты этих исследований использованы при разработке аналитических ДЛС-спектрометров. Идентифицированы источники шумов и помех при определении газообразных веществ с помощью диодных лазеров, разработаны методы их подавления. Достигнуто значение  $\text{NEA}=6 \cdot 10^{-8}$

(Noise Equivalent Absorbance – поглощение, эквивалентное шуму), соответствующее фундаментальному пределу обнаружения, обусловленному квантовыми шумами лазера. Это позволило на несколько порядков превзойти лучшие результаты, полученные в мире. Результаты были, в частности, использованы при разработке прибора для определения HF с пределом обнаружения 60 ppt. Проведен анализ причин, лимитирующих точность при измерении молекулярного поглощения методом ДЛС. Экспериментально продемонстрирована возможность достижения уровня абсолютной погрешности 0,5 %. Достигнутый уровень точности ограничивался, в основном, точностью используемого измерителя давления.

*На кафедре лазерной химии МГУ* изучено влияние твердости пробы на свойства лазерной плазмы. Найдена корреляция микротвердости образцов нержавеющей стали и параметров лазерной плазмы, образующейся при их испарении. Показано, что микротвердость влияет на температуру плазмы, рассчитанную в условиях, исключающих самопоглощение эмиссионных линий. Обнаружена обратная линейная корреляция между этими параметрами, позволяющая проводить экспрессную оценку прочностных характеристик сталей. Разработанная методика применима для обнаружения зон усталости и деформаций стальных изделий с помощью сканирования лазером поверхности исследуемого образца.

Разработана миниатюрная бронзовая ячейка для увеличения чувствительности определения элементов в атмосферных условиях методом одноимпульсной лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии. Показано, что ее использование позволяет снизить пределы обнаружения токсичных элементов (As, V, Pb, Mn, Ba) в почвах до уровня ниже ПДК.

### **Методы молекулярного спектрального анализа.**

**Спектрофотометрия в видимой области.** *На кафедре АХ МГУ* в качестве реагента для спектрофотометрического определения флавоноидов предложен тетрафтороборат 4-нитрофенилдиазония (4-НФД). Показано, что в щелочной среде 4-НФД вступает в реакцию азосочетания с кверцетином, нарингенином, хризинном,

морином, рутином и нарингином с образованием окрашенных в желто-оранжевый цвет продуктов. Оптимизированы условия проведения спектрофотометрической реакции. Разработана методика высокочувствительного спектрофотометрического определения флавоноидов.

*На кафедре АХ Воронежского ГУ* разработана методика количественного анализа смесей водорастворимых витаминов в водных растворах методом дифференциальной спектрофотометрии, позволяющая определять рутин в присутствии никотиновой и фолиевой кислот с погрешностью, не превышающей 7%. Отработаны методики спектрофотометрического определения нарингина, кверцетина, гесперидина и их смесей в водно-этанольных системах и растворах на основе этилацетата. Отработана методика спектрофотометрического определения натриевой соли цефотаксима – антибиотика третьего поколения. Получен полный спектр поглощения водного раствора натриевой соли цефотаксима, определена аналитическая длина волны, молярный коэффициент светопоглощения. Изучено влияние рН раствора на спектральные характеристики антибиотика и времени установления равновесия.

**Инфракрасная и КР-спектроскопия.** *На кафедре ОНХ Саратовского ГУ* проведена сравнительная декомпозиция ИК-спектров смесей органических соединений в различных агрегатных состояниях серий хемометрических алгоритмов (MILCA, SNICA, SIMPLISMA, MCR-ALS). В качестве примеров систем в жидком агрегатном состоянии (растворителем являлся четыреххлористый углерод) рассмотрены: 1) трехкомпонентная смесь бензол – толуол – изооктан и 2) четырехкомпонентная система ПАУ – флуорантен – фенантрен – антрацен – пирен, составляющие которой имеют сильно перекрывающиеся спектры в области 2900-3050 см<sup>-1</sup> (валентные колебания С-Н групп). Также проведена декомпозиция трехкомпонентных смесей антрацен – пирен – фенантрен в твердом агрегатном состоянии в интервале 500-1900 см<sup>-1</sup>. Алгоритм SNICA позволяет провести оценку спектральных свойств и концентраций веществ в многокомпонентных смесях лучше других алгоритмов и может быть рекомендован для анализа подобных систем. Следующим по точности декомпозиции идет алгоритм MCR-ALS. Алгоритмы MILCA и SIMPLISMA в большинстве случаев не позволяют проводить корректное разложение ИК-спектроскопических данных, однако в ряде

случае (смеси ПАУ) показывают хорошее качество разложения спектров. В среднем погрешность количественного определения соединений в смесях по ИК спектрам не превышает 7 % отн.

*На кафедре АХ Воронежского ГУ* разработаны основы безэталоного структурно-группового анализа в супрамолекулярных системах. Представлены этапы проведения анализа, апробация которых проведена на примере изучения структуры сульфокатионообменника КУ-2 в Li, Na и K формах, перфторированной сульфокатионообменной мембраны в Li, Na формах и карбоксильного катионообменника в Na форме. С использованием программы Gaussian03 методом B3LYP/6-31++(d,p) рассчитаны ИК и ЯМР спектры для различного предполагаемого окружения фиксированного иона (контактная и гидраторазделенная ионные пары). Показано, что в сульфокатионообменнике величина расщепления асимметричного валентного колебания сульфогруппы в поле катионов щелочных металлов для контактной ионной пары составляет более 130 см<sup>-1</sup>, а для гидраторазделенной ионной пары – менее 40 см<sup>-1</sup>. Поэтому данная величина может быть использована для выявления взаимного расположения фиксированного и подвижного ионов. Расчет ЯМР спектров исследованных систем показал, что химический сдвиг ядер противоположных для систем с контактной ионной парой относительно разбавленного раствора соли противоположного существенно превышает таковой для систем с гидраторазделенной ионной парой. Поэтому величина данного химического сдвига также может служить для выявления структуры ионной пары в ионообменниках.

*На кафедре химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета совместно с кафедрой фармацевтической химии и клинической фармации Воронежской ГМА и кафедрой АХ Воронежского ГУ* разработана ИК-спектроскопическая методика определения общего белка в слезной жидкости. Показано, что оценка содержания общего белка с учетом соотношений интенсивностей характеристических полос поглощения может быть использована в диагностике офтальмологических заболеваний.

**Люминесцентные методы.** *На кафедре ОНХ Саратовского ГУ* проведена сравнительная апробация различных алгоритмов декомпозиции (MILCA, SNICA, SIMPLISMA, MCR-ALS) спектров флуоресценции на примере трехкомпонентной

системы ПАУ – флуорантен-бензафенантрен-фенантрен. Полученные данные свидетельствуют о том, что алгоритмы декомпозиции (в большей степени методы SNICA и MCR-ALS) позволяют проводить «слепое» определение соединений в многокомпонентной смеси по спектрам флуоресценции без использования знания о ее качественном или количественном составе. Погрешность количественного определения веществ в данном случае не превышает 5 % отн.

**В Уральском ГУ** разработаны методики флуориметрического определения железа в водопроводной воде, никелевых сплавах и растительных объектах (стебли и зерна ячменя) с использованием N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилина и N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидина, основанные на «эффекте внутреннего фильтра». Диапазон определяемых концентраций железа(III) от 1 до 10 мг/дм<sup>3</sup>. Оптимальные условия определения: рН=1.0, лвозб.=254 нм, лрегистр.=355(360) нм. В исследуемых пробах должны отсутствовать другие компоненты, поглощающие УФ-излучение в области, используемой для возбуждения флуоресценции ААПК – V(V), Ti(IV), Cr(VI), а также нитрат-ионы. Методики не требуют использования токсичных органических растворителей, дорогостоящего оборудования и расходных материалов.

**В лаборатории химических сенсоров и определения газообразующих элементов ГЕОХИ РАН** предложен новый метод исследования растворов – электроиндуцированная термолинзовая спектрометрия. Выведено уравнение, связывающее концентрацию определяемого элемента с термолинзовым сигналом. Модернизированы существующие и созданы принципиально новые системы возбуждения для методов анализа растворов, основанных на регистрации интенсивности света, включая методы люминесценции, атомно-эмиссионного анализа и термолинзовой спектрометрии. Изучены системы фотовозбуждения, основанные на сенсбилизации люминесценции различными наночастицами благородных металлов. Предложен новый экспрессный сорбционно-люминесцентный тест-метод определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в растворах. Установлено, что регистрация сигнала сенсбилизированной флуоресценции наночастиц серебра возможна в присутствии ПАУ с концентрацией  $5 \cdot 10^{-10}$ — $10^{-6}$  г/мл. Показана возможность применения явления катодной электрохемилюминесценции (ЭХЛ) в детекторах для ионной

хроматографии. ЭХЛ-детектор применяли для определения оловоорганических соединений.

*На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ* методами молекулярной абсорбционной и люминесцентной спектроскопии изучен перенос энергии возбуждения в хелате  $\text{Eu}^{3+}$  с антибиотиком доксициклином в присутствии второго лиганда и мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ). Показано, что эффективность переноса энергии в присутствии второго лиганда и при образовании смешаннолигандного хелата возрастает за счет реализации эффекта «антенны» и зависит от флуоресцентных свойств второго лиганда. Квантовый выход флуоресценции в бинарном хелате растет с увеличением концентрации иона европия, а также при образовании смешаннолигандного хелата. Время жизни возбужденного состояния комплекса при введении в качестве второго лиганда теноилтрифторацетона возрастает в 1,3 раза и составляет  $\tau_{\text{Eu}^{3+}\text{-ДЦ-ТТА}} = (9,8 \pm 0.4)$  мкс, константа затухания уменьшается в 1,3 раза и равна  $4,88 \times 10^4 \text{ М}^{-1}$ . Дополнительное увеличение эффективности переноса энергии наблюдается в мицеллярных средах неионных ПАВ. В присутствии мицелл Твина-80 время жизни возбужденного состояния смешаннолигандного хелата возрастает ещё в 1,5 раза по сравнению с хелатом  $\text{Eu}^{3+}$ -ДЦ и составляет  $\tau_{\text{Eu}^{3+}\text{-ДЦ-ТТА-Твин-80}} = (11,4 \pm 0.1)$  мкс, константа затухания уменьшается в 2 раза и равна  $3,23 \times 10^4 \text{ М}^{-1}$ . Диапазон определяемых концентраций доксициклина при рН 6,0-7,0 линеен в интервале  $1,0 \cdot 10^{-7}$ - $1,0 \cdot 10^{-4}$  М, предел обнаружения равен  $4,3 \cdot 10^{-8}$  М. Предложена методика определения доксициклина в лекарственной форме, крови и тканях курицы.

**Термолинзовая спектрометрия.** *На кафедре АХ МГУ совместно с Институтом кристаллографии РАН.* предложена схема термолинзовых измерений, пригодная для изучения кристаллов в диапазоне 100–1000 нм на уровне субмикrogramмовых–микrogramмовых концентраций вещества в твердой фазе. Возможности предложенного подхода не уступают, а по объему получаемой информации превосходят возможности методов, основанных на измерении люминесценции и светорассеяния. Показано, что термолинзовая спектрометрия предоставляет широкие возможности для определения характеристик полос поглощения белков и обнаружения фотохимических реакций, индуцированных лазерным излучением. При этом высокая точность измерений спектров

поглощения наблюдается как при изучении растворов, так и клеточных структур. Для гемоглобина и цитохрома оценены количества вещества, позволяющие с достаточной точностью определять молярные коэффициенты поглощения из термолинзовых измерений.

### Теоретические работы

*В лаборатории молекулярного моделирования и спектроскопии ГЕОХИ РАН* подробно исследована проблема базовых положений постановки задач о расчёте важнейших характеристик (структуры, спектры, реакции) молекул методами квантовой механики. Показано, что матричный и операторный (дифференциальные уравнения) математические формулировки задач находятся во взаимодополняющих (по Н. Бору) соотношениях. Предложен принципиально новый электронно-ядерный гамильтониан в разделяющихся электронных и ядерных координатах, с самого начала выделяющий желаемую форму молекулы и учитывающий взаимодействие электронов с «размазанным» зарядом ядер и квантованность колебательных функций.

Ранее в ряде работ указывалось, что из-за возможности существования миллионов изомерных форм уже для 20-30 атомных молекул задание гамильтониана, в котором указывается лишь число электронов и типы ядер и учитываются только фундаментальные кулоновские взаимодействия, не достаточно для полной определённости квантовой задачи. Более того, средства квантовой механики не позволяют априорно выделить желаемую структурную форму. Эта информация должна быть заимствована из других областей науки. Отвечающая практическим требованиям постановка квантовой задачи должна с самого начала учитывать ограничения, налагаемые выбором геометрической структуры объекта. Детальный анализ всей проблемы позволил предложить новый гамильтониан для молекулярных задач, в котором учитывается геометрия структуры и квантованность колебательных волновых функций. Электронные и ядерные слагаемые в гамильтониане строго разделяются. В качестве параметров задачи используются имеющие ясный физический смысл характеристики «ямы» для ядерных движений. Это позволяет ставить и решать обратные задачи одновременно для геометрии, ИК и УФ спектров сложных молекулярных систем.

Решение задачи с новым гамильтонианом предлагается использовать при формировании энергетической матрицы, в которой могут учитываться и реакционные изомер-изомерные химические превращения. Весь подход базируется на взаимодополняющем сочетании дифференциального и матричного математических формализмов.

Тем самым решена фундаментальная для теоретической физики молекул проблема. Результат опережает мировой уровень и указывает путь наиболее оптимального развития всего направления квантовой химии и теории спектров.

**В ИХВВ РАН** проведено систематическое исследование параметров столкновений вращательного спектра молекулы сероокиси углерода (OCS) в основном и возбужденном  $\nu_2$  колебательном состояниях в широком диапазоне значений вращательного квантового числа  $J$  вплоть до  $J=69$ . Построены зависимости столкновительных параметров уширения линий OCS при изменении давления атмосферных газов ( $N_2$ ,  $O_2$ , OCS) от вращательного квантового числа  $J$  при комнатной температуре в широком диапазоне значений  $J$ . Измеренные с высокой точностью коэффициенты уширения линий OCS могут быть использованы для калибровки спектрометров по уширению спектральных линий (оценка систематической погрешности определения ширин линий) и уже внесены в спектроскопическую базу данных HITRAN. Полученные данные в совокупности с ранее известной информацией о центральных частотах и интенсивностях линий (в том числе всех изотопов и основных колебательных состояний) впервые позволяют использовать OCS как газовый эталон абсолютного поглощения мм/суб-мм излучения вплоть до 1 ТГц.

**На кафедре АХ МГАТХТ** методами TRED (UED) (Time Resolved Electron Diffraction), UED (Ultrafast Electron Diffraction), UXD (Ultrafast X-Ray Diffraction) и фемтосекундной лазерной спектроскопии исследованы динамические особенности поведения молекул в возбужденном состоянии, а также промежуточные состояния мономолекулярных реакций, индуцированных в поле лазерного излучения. Метод дифракции электронов с временным разрешением, TRED или UED, открыл возможности изучения когерентной ядерной динамики лазеро-возбужденных молекул и промежуточных состояний мономолекулярных реакций, индуцированных в поле лазерного излучения. Использование пикосекундных и

фемтосекундных электронных импульсов предопределило в дальнейшем развитие метода дифракции рентгеновских лучей с временным разрешением (UXD), сверхбыстрой электронной микроскопии с временным разрешением (UEM), динамической просвечивающей электронной микроскопии (DTEM). Сочетание методов электронной дифракционной спектроскопии с методами лазерного возбуждения молекул фемто- и пикосекундными импульсами открыло возможности исследования когерентной ядерной динамики не только свободных молекул, но и конденсированных сред. В целом это предопределило создание и развитие новой области физической химии – когерентной структурной динамики или когерентной химии.

### **Рентгеновские методы**

*На кафедре АХ СПбГУ* проведено теоретическое обоснование применения рентгенофлуоресцентного анализа в системе аналитического контроля производства драгоценных металлов. Оценены возможности усовершенствования методики РФА с использованием рассеянного излучения и применения ее для анализа продуктов переработки платиноидов. Предлагаемая методика позволяет отказаться от многочисленных уравнений связи и повысить экспрессность анализа.

*В лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН совместно с ООО «Институт рентгеновской оптики»* созданы и апробированы высокочувствительные приборы для энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА), позволяющие проводить предварительное концентрирование на сорбционных микросистемах и измерение с использованием поликапиллярной рентгеновской оптики.

Предложен и обоснован вариант сорбционно-рентгенофлуоресцентного метода определения металлов в растворах, основанный на использовании закономерностей кинетики сорбции и не требующий количественного извлечения определяемых компонентов. Разработаны сорбционные накопительные микросистемы многократного использования, адаптированные к последующему ЭДРФ-анализу, разработаны экспериментальные образцы приборов, позволяющих проводить предварительное концентрирование и измерение. С использованием созданных приборов продемонстрирована возможность снижения не менее чем на

два порядка пределов обнаружения микрокомпонентов в модельных и реальных растворах.

Разработана математическая модель для описания зависимости интенсивности спектральных линий ЭДРФ от состава исходных растворов и времени сорбционного накопления, методом решения обратных задач определены равновесные и кинетические параметры сорбции, дано описание закономерностей, регулирующих кинетику сорбции, обосновано построение кинетических градуировочных кривых для определяемых компонентов. На примере определения марганца, железа, никеля, меди и цинка в водопроводной и сточной водах при содержании компонентов от 0,3 до 2 мг/л с использованием методики "введено – найдено", а также сравнением с другими аналитическими методами продемонстрированы аналитические характеристики предложенного сорбционно-рентгенофлуоресцентного метода. Создан экспериментальный прибор с рентгенооптической схемой для получения параллельного пучка рентгеновского излучения и экспериментально показана возможность дальнейшего снижения пределов обнаружения металлов в растворах до уровней меньше, чем 100 мкг/л.

*На кафедре АХ МГУ* разработана методика сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения РЗЭ в растворах сложного состава. Область линейности градуировочной зависимости 5-100 мкг на фильтре. Относительное стандартное отклонение единичного определения La, Ce, Pr и Nd не превышает 0,1 во всем диапазоне определяемых содержаний. Пределы обнаружения La, Ce, Pr и Nd составляют 0,03; 0,03; 0,01 и 0,01 мкг/мл соответственно.

Создана автоматизированная система непрерывного контроля химического состава железорудных смесей с помощью РФА на конвейере. Разработана методика градуировки энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра. Экспериментально доказана эффективность применения системы в условиях горно-обогатительного производства ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат». Предложенный вариант РФА не требует отбора проб и обеспечивает необходимую точность.

Разработаны и апробированы новые алгоритмы расчета длины волны и интенсивности виртуального монохроматического источника (ВМИ) возбуждения рентгеновской флуоресценции образцов произвольного состава и толщины.

Указанные параметры ВМИ необходимы для вычисления коэффициентов межэлементного влияния. Предложенная концепция ВМИ с плавающими параметрами, зависящими от текущей информации об элементном составе пробы при итерационном вычислении содержаний с учетом матричных эффектов, позволяет снизить погрешность результатов анализа по сравнению с классическим подходом, основанным на использовании фиксированных параметров ВМИ.

Разработана методика качественного и количественного определения степени окисления ниобия в тонких оксидных пленках с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Методика основана на деконволюции спектров сложной формы с использованием различных вкладов гауссовой и лоренцевой составляющей для спектральных линий спин-орбитальных дублетов основных уровней ниобия в окисленном и неокисленном состоянии.

**В ИЗК СО РАН** разработана методика количественного определения олова в горных породах с использованием спектрометра PIONEER фирмы Bruker. В качестве излучателя применены прессованные таблетки. Анализируемый материал перед прессованием смешивали со связующим веществом (ваксой) в соотношении пять к одному. Использовали  $\text{SnK}_\alpha$  – линию (потенциал на аноде рентгеновской трубки 50 кВ, сила тока 40 ма, Cu-фильтр толщиной 300 мкм на пути первичного излучения, время измерения 100 с, предел обнаружения 1.6 ppm).

**СВКНИИ ДВО РАН.** Разработана методика количественного определения основных породообразующих элементов в горных породах рентгенофлуоресцентным методом с использованием способа фундаментальных параметров. Диапазоны содержаний определяемых компонентов составили (в %):  $\text{SiO}_2$  30,0 - 99,0;  $\text{TiO}_2$  0,07 - 1,80;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,2-16,0;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  общ 0,7 - 15,3;  $\text{MnO}$  0,05 - 0,22;  $\text{MgO}$  0,05 – 32,4;  $\text{CaO}$  0,1 - 11,0;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,2 – 9,9;  $\text{K}_2\text{O}$  0,04 – 4,7 и  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,01 - 0,64. Методика основана на применении многоканального рентгеновского спектрометра СРМ-25, укомплектованного рентгеновской трубкой с родиевым анодом. В качестве аналитических для всех элементов используют  $\text{K}_\alpha$ -линии. При полном силикатном анализе потери при прокаливании, а если необходимо, то и закисное железо, определяют химическими методами. Навеску пробы смешивают в соотношении 1:1 с тетраборатом лития и сплавляют в графитовом тигле при

температуре 1050°C в течение 30 минут. Полученный расплав выливают из тигля на бронзовую подложку. Остывшие корольки дробят и истирают в течение 15 минут. Полученный материал просеивают через сито 0,074 мм и прессуют двухслойную таблетку-излучатель при нагрузке 200 кН в течение 6 с. Расчёт содержания элементов проводят по программе MFPM, разработанной в лаборатории РСА СВКНИИ ДВО РАН. Методика прошла экспертизу в экспертной организации ФГУП «ВИМС».

*В Иркутском ГУ* предложена модель формирования фона в длинноволновой области рентгеновского спектра флуоресценции при использовании фокусирующей кристалл-дифракционной аппаратуры. С ее помощью показана многофакторность процессов образования фона, в частности, на некоторых длинах волн существенный вклад вносит тормозное излучение фото- и Оже электронов. Вклады процессов значительно варьируют с изменением химического состава образца, что приводит к непостоянству фоновой составляющей аналитического сигнала. Правильность предложенной модели подтверждает высокая корреляция результатов расчета с экспериментальными данными, полученными на рентгеновском спектрометре с волновой дисперсией (фокусировка по Иоганну).

Проведены исследования по выбору оптимальных условий определения градуировочной функции при рентгенофлуоресцентном анализе (РФА) ненасыщенных излучателей переменного химического состава и массы ( $M$ ). Оценивали правильность результатов определения V, Fe, Zn и Pb в образцах, содержащих в переменных количествах  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaCO}_3$ . Содержание ( $A_i$ ) аналитов изменялось в 20–190 раз; поверхностная плотность излучателей – от 3 до 16 мг/см<sup>2</sup>. Изучаемые образцы отражают взаимные влияния элементов в коротковолновой области РФА. Показано, что для исследуемых материалов градуировочная функция  $I_i=f(A_i)$  существенно упрощается, если в качестве аргумента использовать массу  $m_i$  аналита в излучателе, а не его процентное содержание ( $C_i$ ): систематическая погрешность (коэффициент вариации  $V_0$ ) в первом случае изменяется от 0,8 до 13 %, а во втором – от 6,5 до 42 %. Для снижения величины  $V_0$  в градуировочную функцию кроме интенсивности аналитических линий определяемых и мешающих компонентов в качестве переменной следует включать массу  $M$  излучателя, задавая её в виде  $M$  для аргумента  $m_i$ , а для  $C_i$  – в виде  $1/M$ .

Учитывая широту диапазонов  $A_i$ , сопоставляли правильность результатов РФА, когда для определения коэффициентов градуировочной функции использовали традиционный (статистический вес  $\nu=1$ ) и взвешенный ( $\nu=1/A_i$  и  $\nu=1/\sqrt{A_i}$ ) метод наименьших квадратов. Лучшие результаты получили при  $\nu=1/A_i$ . Полученные рекомендации применили в методике РФА аэрозолей, собранных на фильтр.

**В ИГМ СО РАН** синтезированы и испытаны на однородность и стехиометрию состава кристаллы 15 фосфатов редкоземельных элементов, составляющих комплект стандартных образцов состава для рентгеноспектрального микроанализа. Синтез фосфатов осуществляли в две стадии: получение водных фосфатов и выращивание из них кристаллов в растворе полимолибдата калия  $K_2Mo_3O_{10}$ . Синтезированные кристаллы проверяли на внутривзёрную и межвзёрную неоднородность. Установлено, что первая характеризуется коэффициентом вариации, не превышающим 0.16 и 0.32%, вторая – 0.17 и 0.44% для  $TR_2O_3$  и  $P_2O_5$  соответственно. Стехиометрия содержания  $TR_2O_3$  в синтезированных стандартах подтверждена путём анализа образцов сравнения в виде монокристаллов двойных молибдатов лития и РЗЭ. Расхождение между концентрациями, рассчитанными из стехиометрических соотношений и определёнными методом РСМА, незначимы и характеризуются коэффициентом вариации порядка 0.8 %. Результаты определения в фосфатах содержания  $P_2O_5$  (стандарт  $Pb_2P_2O_7$ ) в большой мере зависят от неопределённости процедуры расчёта поправок вблизи  $M$ -краёв поглощения в области РЗЭ. В наиболее благоприятном случае расхождение концентраций, определённых методом РСМА и рассчитанных из стехиометрических соотношений, характеризуется коэффициентом вариации порядка 1% при смещении - 0.8%. В целом, проведённое испытание подтверждает надёжность стандартных образцов фосфатов.

### **Масс-спектрометрия**

**В ИНХС РАН** показана возможность использования предварительного силилирования для определения количества гидроксидных групп в отдельных молекулах олигомерных силсесквиоксидов методом масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ).

Установлено, что метод позволяет регистрировать индивидуальные катионизированные олигомеры и их силильные производные с массой до 3 килодальтон. По специально разработанной компьютерной программе для каждого олигомера определен состав, природа катионизирующего агента ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$ ). По сдвигу масс на соответствующие инкременты силильных групп удается определить количество ОН групп в олигомерах и доказывать наличие в смеси олигомеров с трехмерными и двухмерными («лестничными») структурами. Предложенный подход, включающий предварительную дериватизацию, позволяет получать полезные данные о структурах индивидуальных олигомерных и полимерных молекул с концевыми и боковыми функциональными группами.

*На кафедре АХ СПбГУ* в качестве иллюстрации аналитических возможностей разработанного времяпролетного масс-спектрометра с импульсной ионизацией в тлеющем разряде Люмас-30 найдены условия определения кремния. На примере металлургического кремния проведено сравнение возможностей методов атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС) с растворением пробы и с лазерной абляцией и времяпролетной масс-спектрометрии с импульсным тлеющим разрядом (Люмас-30).

*На кафедре АХ МГУ* продолжались исследования влияния основы при анализе образцов сложного состава методом ИСП-МС. При анализе биологических жидкостей человека серьезной проблемой является высокое содержание в пробах комплексов S, Cl, Na и т.д. Для количественной оценки влияния сульфат-, хлорид- и нитрат-ионов на результаты определения  $^{52}\text{V}$ ,  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{66}\text{Zn}$  в пробах мочи на первом этапе определяли содержание анионов. Разработаны приемы пробоотбора, хранения и пробоподготовки при анализе биологических жидкостей новорожденных детей и волос детей школьного возраста. Результаты проведенных исследований дали надежный материал для коррекции лечения больных детей.

### **Ядерно-физические методы анализа**

*В ГИРЕДМЕТе* получены патенты на изобретения:

- «Источник тепловых нейтронов» (№ 2362226, приоритет 06.12.2007, зарегистрирован 20.07.2009, авторы Андреев А.В., Боголюбов Е.П., Микеров В.И. и др.). В патенте предложена конструкция замедлителя быстрых нейтронов, получаемых на нейтронных генераторах, которая позволяет использовать тепловые нейтроны для облучения образцов при реализации методик активационного анализа;
- «Коллиматор» (№ 2366014, приоритет 06.12.2007, зарегистрирован 20.07.2009, Андреев А.В., Боголюбов Е.П., Микеров В.И. и др.). В патенте предложена конструкция коллиматора, который в комплекте с нейтронным генератором и замедлителем позволяет выделить и транспортировать пучок тепловых нейтронов полученных в замедлителе. При этом обеспечивается минимизация фона от нейтронов, не попавших в канал коллиматора, а также тепловых нейтронов, рассеянных в канале в процессе транспортировки пучка. Это устройство необходимо при любом использовании пучка тепловых нейтронов (см. следующий патент);
- «Радиографическая установка» (№ 2362148, приоритет 06.12.2007, зарегистрирован 20.07.2009, Андреев А.В., Боголюбов Е.П., Микеров В.И. и др.). В патенте предложена конструкция установки, в которой быстрые нейтроны нейтронного генератора преобразуются в тепловые нейтроны и с помощью специального коллиматора выводятся в виде пучка для дальнейшего использования. Например, для реализации методов нейтронной радиографии при неразрушающем контроле исследуемых объектов.

*В лаборатории радиоаналитических и электрохимических методов ГЕОХИ РАН* для обеспечения цифровой гамма-активационной автордиографии геологических аншлифов большого размера (десятки см<sup>2</sup>) разработан комплекс оригинальных программно-технических решений для выравнивание активирующей дозы крайне неоднородного поля ускорителя. В основе технического решения лежит разработанная и изготовленная конструкция устройства для облучения. Программное решение включает блок компьютерного моделирования набора дозы для выбранной кинематики работы устройства для облучения, включая выбор оптимальных условий его работы, а также программу для проведения по-пиксельной коррекции автордиографического изображения для полного

«выравнивания» активирующей дозы по всей поверхности образца. Разработанный комплекс не имеет аналогов и значительно расширяет возможности цифровой гамма-активационной автордиографии для скринингового анализа геохимических образцов.

### **Методы локального анализа и анализа поверхности**

*В Воронежском ГУ на кафедре аналитической химии* методом лазерной интерферометрии исследованы свойства концентрационных полей в секциях концентрирования электродиализаторов с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами. Найдено, что интенсивность автоколебаний в растворе секции концентрирования существенно ниже, чем в секциях деионизации. Явление объяснено отсутствием химических источников теплоты вблизи межфазных границ. Предложен способ *in situ* локально-распределительного анализа колебательного концентрационного поля в растворе методом лазерной интерферометрии, основанный на одновременном цифровом описании колебаний нескольких интерференционных полос в произвольной точке пространства. При обосновании применимости метода были определены области линейности и аддитивности вкладов различных компонентов в общую величину смещения интерференционных полос. Оценены величины измерительных погрешностей, выявлены пути взаимосогласования параметров проведения эксперимента для минимизации и устранения их причин. Линейная и поверхностная разрешающая способности метода составляют  $(1-5) \cdot 10^{-6}$  м и  $10^4-10^5$  соответственно.

*На кафедре АХ СПбГУ* разработаны физические основы метода многофункциональной, селективной по глубине диагностики поверхности твердых тел. В основу метода заложены принципы малоугловой мессбауэровской, рентгеновской и рентгенфлуоресцентной спектроскопии. В результате проведенных исследований на модельных образцах показана высокая эффективность предлагаемого подхода при определении элементного и фазового состава анализируемых поверхностей. Предложен новый алгоритм количественного фазового анализа на принципах Мёссбауэровской спектроскопии и на его основе разработана методика фазового анализа продуктов коррозии железа и железосодержащих руд.

*Омский ГУ совместно с Институтом проблем переработки углеводородов СО РАН.* Методом электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) изучено состояние платины и палладия в поверхностном слое нанесенных катализаторов, в зависимости от природы носителя, содержания нанесенного металла и способа последующей термообработки катализатора.

### **Кинетические методы**

*На кафедре ОНХ Саратовского ГУ* расширена область применения производных дефениламина в кинетических каталитических методах определения металлов платиновой группы. Предложен селективный метод каталитического определения осмия (VIII) по реакции окисления ДФАСК иодатом калия в щелочной среде (0,1 н). Присутствие других платиновых металлов допустимо более чем в 100-кратном избытке. Линейность градуировочного графика соблюдается в пределах концентрации осмия 0,2-2 мкг/мл. Разработан метод определения осмия в кислой среде при использовании в качестве индикаторной реакцию окисления ТФАСК йодатом калия в среде 2М серной кислоты. Градуировочный график линеен в диапазоне  $(0,5-8) \cdot 10^{-6}$  М осмия (VIII). Для осмия  $3 \cdot 10^{-6}$  М определению не мешают до  $10^2$ М Zn, Co, Pt, Pd, Rh, Ru.

*На кафедре АХ МГУ* для повышения селективности определения органических соединений кинетическим методом по ингибирующему действию на реакцию окисления 3,3',5,5'-тетраметил-бензидина пероксидом водорода в присутствии железа (II, III) проведение индикаторной реакции сочетали с предварительным разделением аналитов методом ТСХ. Среди 19 изученных соединений наибольшее ингибирующее действие оказывают бензойная кислота и глюкоза, типичные поглотители гидроксильных радикалов. Обнаружено, что реакцию бромирования метилового фиолетового N-бромсукцинимидом замедляют бензиловый спирт, анилин, бензиламин, цистеин, метиламин, 1-нафтиламин, тиомочевина. Показана возможность определения по данной индикаторной реакции бензилового спирта и бензилпенициллина.

### **Биохимические и биологические методы анализа**

*В лаборатории иммунобиохимии ИНБИ им. А.Н.Баха РАН* исследована

зависимость характеристик иммунохроматографических тест-систем от состава используемых в анализе конъюгатов коллоидного золота со специфическими антителами. Показано, что увеличение размеров коллоидных носителей в диапазоне 6-50 нм обеспечивает рост аффинности иммунного взаимодействия на 2-3 порядка. Оптимизированы методики синтеза конъюгатов для использования в тест-системах. На основании полученных данных предложены методики иммунохроматографического определения вируса шарки сливы и X-вируса картофеля.

Разработана иммунохроматографическая тест-система для определения охратоксина А – одного из приоритетных контаминант пищевых и кормовых продуктов. При визуальной регистрации результатов система позволяет контролировать превышение уровня концентрации охратоксина А в образце, равное 60 нг/мл; при видеоцифровой регистрации изменений интенсивности окрашивания предел обнаружения охратоксина А в пробе составляет 2 нг/мл. Продолжительность анализа – 15 мин. Показана пригодность разработанного метода для тестирования экстрактов кукурузы и ячменя.

Второй разработанный иммуноаналитический метод определения охратоксина А основан на применении оптического сенсора Viacore, в котором использование явления поверхностного плазмонного резонанса позволяет детектировать взаимодействие молекул в режиме реального времени. В системе на поверхности декстранового чипа иммобилизован конъюгат охратоксин А – белок, а через ячейку пропускается смесь пробы, содержащей охратоксин А, и специфических антител. Достигнут предел обнаружения охратоксина А, равный 0,4 нг/мл при продолжительности анализа 15 мин.

Разработана иммунохроматографическая тест-система для экспрессного определения сывороточного иммуноглобулина Е человека, специфичного к тотальному аллергенному препарату пыльцы злакового растения – Тимофеевки луговой. Полученные опытные образцы тест-полосок протестированы на сыворотках крови больных поллинозом, сенсibilизированных к пыльце данного растения. Сравнение интенсивности окрашивания в аналитической зоне иммунохроматографических тест-полосок с данными иммуноферментного анализа показало хорошую корреляцию результатов; коэффициент корреляции равен 0,84.

Данный тест позволяет сократить время определения IgE антител до 10 мин и может быть предложен в качестве альтернативы применяемым на сегодняшний день иммуноферментным методам.

Предложена иммунохроматографическая тест-система для определения в молоке бета-лактамных антибиотиков; проведены ее испытания во Всероссийском НИИ молочной промышленности (совместно с ООО «Фармаблок»).

Разработки "Лабораторные диагностические комплексы для иммунологических и биохимических исследований на основе видеоцифровой регистрации" и "Аналитические наборы для экспрессного определения биологически активных соединений в медицинской диагностике и пищевой промышленности" удостоены золотых медалей на IX Московском салоне инноваций и инвестиций.

*На кафедре АХ МГУ* на основе высокоактивного и стабильного полиэлектrolитного комплекса {пероксидаза-хитозан}, полученного по принципу межмолекулярной самосборки, создан простой оптический биосенсор для определения растворимых и ограниченно растворимых в воде фенольных соединений. Работа биосенсора основана на системе двух сопряженных реакций: катализируемого пероксидазой окисления фенольного соединения до продукта, содержащего хинонную группировку, и присоединения последнего к аминогруппам хитозана с образованием аддукта, сильно поглощающего в видимой или УФ области. Регистрировать аналитический сигнал можно либо с помощью спектрофотометра в режиме пропускания, либо визуально по интенсивности окраски биослоя, что делает возможным как лабораторное, так и внелабораторное использование биосенсора. С использованием предложенного биосенсора разработана методика определения 20–500 мкМ гидрохинона (модельного соединения, растворимого в воде). Биосенсор апробирован при определении гидрохинона в фармацевтическом средстве – креме для удаления пигментных пятен на коже.

В качестве модельного ограниченно растворимого в воде фенольного соединения изучен флавоноид кверцетин. Для его растворения использовали смешанную водно-органическую среду вода–диметилсульфоксид (ДМСО). Показано, что образование надмолекулярного комплекса эффективно защищает

фермент от агрессивной среды, по-видимому, за счет создания «комфортного» для биокатализатора локального окружения. Значительный отклик сенсора на кверцетин был зарегистрирован при 10-30% ДМСО в системе, однако и при более высоких (до 60%) содержаниях полярного растворителя биосенсор функционировал. Предложена методика определения 10–150 мкМ кверцетина.

Продолжено изучение реакций окисления субстратов растительных пероксидаз (выделенных из корней хрена и шелухи сои) в присутствии ионных жидкостей (ИЖ) – тетрафторборатов 1-бутил-3-метилимидазолия ([BMIm][BF<sub>4</sub>]) и N-бутил-4-метил-пиридиния ([BMPy][BF<sub>4</sub>]). Оптимизированы условия катализируемого обеими пероксидазами окисления *o*-хлорфенола в присутствии 80 об.% ИЖ на основе катиона имидазолия (при этом в среде пиридиниевой ИЖ катализ не наблюдался); разработаны методики определения 1,5-300 мкМ указанного субстрата в среде 0,1 М MES буферного раствора, pH 5,0.

С использованием эффекта субстрат-субстратной активации разработана ферментативная методика определения 1–300 мкМ адреналина по реакции его пероксидазного окисления в присутствии гормона *L*-тироксина (0,1 фосфатный буферный раствор, pH 8,8).

Для повышения чувствительности ферментативного определения катехоламинов (в частности, допамина, адреналина и серотонина и их метаболитов) предложено использовать их флуоресцирующие производные, полученные в результате катализируемых пероксидазой хрена реакций дериватизации этих соединений бензиламином и 1,2-дифенилэтилендиамином в водной среде при комнатной температуре. Для усиления флуоресцентного сигнала дериватизатов использованы ПАВ и лазерный источник возбуждающего света. Установлено, что введение катионного ПАВ – цетилтриметиламмонийбромида (СТАВ) – усиливает флуоресценцию продуктов дериватизации адреналина в 10 раз, что позволило снизить предел его обнаружения с 30 до 5 нМ. Применение лазера в качестве источника возбуждающего излучения наряду с СТАВ позволило снизить предел обнаружения адреналина до 1 нМ. Показана возможность селективного ферментативного определения адреналина на фоне его основного метаболита – гомованилиновой кислоты – за счет разрешения их спектров флуоресценции.

*На кафедре химической энзимологии МГУ* с использованием метода направленной эволюции получен мутант люциферазы светляков *Luciola mingrelica* 4TS со значительно возросшей термостабильностью. В качестве исходной формы при случайном мутагенезе участка гена люциферазы, кодирующего 130-390 остатки фермента, был использован ранее полученный термостабильный мутант MT8 (S118C) в плазмиде pLR3. Каталитические свойства мутанта 4TS значительно улучшились по сравнению с люциферазой дикого типа: удельная активность мутанта возросла в 2 раза, значение  $K_m$  по АТФ уменьшилось в восемь раз. Стабильность мутанта 4TS при 42°C возросла в 65 раз. При 37°C мутант через двое суток сохраняет 70% активности. Мутант 4TS по термостабильности и каталитическим характеристикам значительно превосходит как фермент дикого типа, так и другие известные мутантные формы люциферазы *L. mingrelica*. В таких применениях, как реагенты для определения АТФ и гены-маркеры экспрессии *in vivo*, активность и стабильность мутанта 4TS люциферазы светляков *L. mingrelica* достаточны для большинства практических целей. На основе мутанта 4TS разработан технологический регламент производства нового термостабильного реагента для биолюминесцентного определения АТФ, что позволило увеличить объем получаемого реагента в 50 раз, сократить расход фермента в 10 раз, снизить себестоимость АТФ-реагента в 20 раз.

*Совместно с Медицинским центром МОНИКИ* проведены работы по применению биолюминесцентного метода быстрого скрининга микробной обсемененности мочи. 5-минутный тест позволяет разделить все образцы на две группы: образцы, практически неинфицированные (более 60%), и инфицированные образцы. Это дает возможность снизить общие затраты на проведение анализа по обнаружению инфицированности биообразцов более чем в 2 раза.

Показано, что натриевая соль 3-(10'-фенотиазинил)-пропан-1-сульфоната (ФТПС) эффективно усиливает хемилюминесцентный сигнал, продуцируемый анионными пероксидазами, выделенными из батата и сои. Оптимизированы условия окисления люминола, катализируемого этими ферментами. Введение в реакционную среду 4-морфолинопиридина (МП) дополнительно усиливало интенсивность свечения. В результате совместного применения ФТПС и МП

усиление составляло более чем 2 порядка, а предел определения (ПО) пероксидаз сои и батата понижалась до 30 и 90 фМ соответственно, что более чем в 10 раз ниже ПО, достигаемого с помощью традиционной системы на основе катионного изофермента с пероксидазы хрена и 4-иодофенола. Система на основе анионных пероксидаз и в отсутствие, и в присутствии ФТПС/МП продуцирует хемиллюминесцентный сигнал, стабильный в течение длительного времени.

Разработаны 3 методики поляризационного флуоресцентного анализа для определения 6-хлорникотиновой кислоты – основного метаболита инсектицида имидаклоприда в воде (*совместно с Всероссийским государственным Центром качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, Москва*); охратоксина А в красном вине (*совместно с Институтом пищевых продуктов, Бари, Италия*); зеараленона в зерне (*совместно с Институтом питания, Сеул, Корея*).

Разработаны 2 методики ИФА для определения метаболита олахиндокса – метил-3-хиноксалина-2-карбоновой кислоты (*совместно с Университетом г. Уси, Китай*) и афлатоксина М1 в молоке (*совместно с Университетом г. ДаКуинг, Китай*). Разработана методика ИФА с хемиллюминесцентной детекцией для определения нитросоединений (*совместно с Университетом г. Болонья, Италия*). Разработана иммунохроматографическая тест-полоска для одновременного определения охратоксина А и зеараленона (*совместно с Генсанским национальным университетом г. Джинджу, Корея*).

**В Казанском ГУ** определены характеристики гетерогенного переноса электрона и параметров электрохимического импеданса (сопротивление переноса заряда и емкость поверхностного слоя) электродов, модифицированных различными электро-полимеризованными материалами (нейтральный красный, метиленовый синий, метиленовый зеленый) поверх ДНК и углеродных нанотрубок. Установлены оптимальные составы поверхностного слоя и влияние отдельных компонентов на скорость переноса электрона и диффузионную проницаемость поверхностного покрытия. Полученные данные могут быть использованы в оценке электрокаталитической активности полученных модифицированных электродов, а также при применении данных электродов как преобразователей сигнала в ферментных и ДНК-сенсорах. Показана возможность охарактеризовать

взаимодействие ДНК в составе композитного покрытия с электрохимически активными интеркаляторами с ПО до 10 нМ (даунорубицин, метиленовый синий).

Для контроля ДНК-повреждающих факторов разработаны импедиметрические сенсоры, которые включают полиионные покрытия полистиролсульфоната и полиаллиламина, полученные путем самосборки на стеклоуглеродных электродах, модифицированных поли(метиленовым синим) и поли(метиленовым зеленым). Установлено влияние заряженных интеркаляторов на сопротивление переноса заряда и емкость поверхностного слоя в зависимости от их концентрации, времени инкубирования и состава полислоного покрытия. Показано, что наибольшая чувствительность определения интеркаляторов достигается при нанесении ДНК максимально близко к преобразователю заряда, тогда как действие активных форм кислорода (реактива Фентона) – при нанесении ДНК в составе последнего (ближайшего к раствору) или предпоследнего слоя.

Проведено сравнение характеристик переноса заряда электродов, модифицированных живыми и термически инактивированными клетками дрожжей, которые модифицированы углеродными нанотрубками. Для закрепления клеток использовали полиэлектролитные комплексы полистиролсульфоната – полиаллиламина, отличающиеся по числу слоев и способам инкапсулирования клеток. Показано, что при нанесении углеродных нанотрубок на внешнюю мембрану клеток дрожжей их жизнеспособность и способность к делению сохраняются; при этом увеличивается эффективность переноса электрона на искусственный акцептор (феррицианид-ионы), что свидетельствует о включении углеродных нанотрубок в цепи переноса электрона. В присутствии углеродных нанотрубок увеличивается чувствительность распознавания живых и мертвых клеток микроорганизмов, что может найти применение при создании тестов химических препаратов на антибактериальную (антифунгальную) активность.

Разработаны новые высокочувствительные модификаторы – переносчики электрона – на основе активированных одностенных углеродных нанотрубок и черной сажи (carbon black) с ковалентно связанными медиаторами – комплексами фталоцианина, а также холинэстеразные сенсоры на их основе. Показано, что по сравнению с родственными системами (одно- и многостенные углеродные нанотрубки, фталоцианин кобальта, нейтральный красный) использование

ковалентно модифицированных углеродных нанотрубок и сажи позволяет значительно снизить потенциал окисления тиохинолина и чувствительность регистрации скорости ферментативной реакции. Разработанные холинэстеразные электроды на основе печатных графитовых электродов апробированы в анализе растворов параоксона и малаоксона (ПО – 10 нМ), афлатоксина (ПО – 10 мкг/кг с нативной холинэстеразой, до мкг/кг – с холинэстеразой, иммобилизованной посредством карбодиимидного связывания). Проведены испытания разработанных холинэстеразных сенсоров в режиме проточно-инжекционного анализа.

Разработаны новые амперометрические иммуноферментные сенсоры для определения антидепрессантов в таблетках, в присутствии лекарственных препаратов разного терапевтического действия и в моче. Определение основано на сочетании иммунных и биокаталитических взаимодействий с амперометрическим детектированием. Основа иммуносенсоров – платиновые и графитовые печатные электроды. Оптимизированы составы биочувствительной части биосенсоров. Установлено, что петилил, коаксил, сертралин, пиразидол не являются эффекторами холинэстеразы. Это позволило использовать данный фермент в качестве метки в составе иммуноферментного сенсора. Использовали два типа антител с разной специфичностью. Нижние границы определяемых концентраций ( $c_n$ ) петилила, коаксила, сертралина, пиразидола составили  $7 \times 10^{-9}$ ,  $8 \times 10^{-9}$ ,  $9 \times 10^{-9}$  и  $6 \times 10^{-8}$  М соответственно. Разработан способ анализа лекарственных препаратов «Петилил», «Коаксил», «Сертралин», «Пиразидол» с помощью ИФС с погрешностью, не превышающей 0,1. Определение антидепрессантов в моче возможно в «лекарственных коктейлях», в состав которых могут входить помимо антидепрессантов антигистаминные (на примере лоратадина – активного компонента кларитина, кларотадина, ломилана, лорагексала) и противоспазматические, обезболивающие препараты (на примере но-шпы).

Установлено, что L-цистеиндисульфидгидраза из проростков пшеницы не может быть использована в качестве метки в соответствующих иммуноферментных сенсорах, поскольку антидепрессанты (петилил, пиразидол, коаксил, сертралин) проявляют свойства ингибиторов фермента в составе амперометрического биосенсора. В то же время это позволило разработать соответствующий биосенсор для определения данных соединений в фармпрепаратах. Нижние границы

определяемых концентраций петилила, пиразидола, коаксила, сертралина составляют  $8 \times 10^{-10}$ ,  $8 \times 10^{-9}$ ,  $6 \times 10^{-9}$ ,  $9 \times 10^{-9}$  М соответственно. К достоинствам предлагаемого биосенсора относятся доступность и небольшая стоимость используемых биоматериалов.

Показана возможность определения нестероидных противовоспалительных препаратов диклофенака и аэртала с помощью холинэстеразного и нового цистеиндесульфгидролазного (ЦДГ) биосенсоров, основанных на ингибирующем действии лекарственных веществ на каталитическую активность используемых ферментов. Показана возможность определения диклофенака и аэртала в фармацевтических препаратах (таблетках) с  $S_f$  не более 0,06-0,13. Поскольку процент перекрестных реакций составляет для рассматриваемых препаратов около 70%, совместное определение диклофенака и аэртала из одной пробы невозможно. К достоинствам цистеиндесульфгидролазного биосенсора относятся доступность используемых биоматериалов и их низкая стоимость.

**В Казанском ГХТУ** пассивные химические пробоотборники применены для определения токсикантов в воздухе, воде, почве и диагностике заболеваний. Метод ГХ-МС использован для определения подлинности коньяков по содержанию отдельных компонентов. Оценена активность N-ацетилтрансферазы и цитохрома P450 для популяционной характеристики, определяющей риск интоксикации и канцерогенеза.

**В Липецком ГТУ** продолжено изучение возможности усиления аналитического сигнала пьезокварцевого иммуносенсора при применении вторичных антител, полимерных и золотых наночастиц. Изучены условия синтеза золотых наночастиц из золотохлористоводородной кислоты, увеличения их агрегативной устойчивости за счет сорбции поверхностно активных веществ и функционализации с помощью меркаптопроизводных (ангидрида s-ацетилмеркаптоянтарной кислоты, 2-меркаптоэтиламина (цистамина), меркаптопроионовой кислоты и 11- меркаптоундеканола).

Выявлено снижение предела обнаружения антител к ДНК в сыворотке крови больных аутоиммунными заболеваниями с 10 до 3 нг/мл при использовании золотых наночастиц. Оценена аффинность взаимодействия антител к ДНК и золотых наночастиц с хемосорбированными тиосоединениями. Показано, что

золотые наночастицы диаметром 5 нм, тиолированные цистамином и 11-меркаптоундеканолам, обеспечивают более высокие значения аналитического сигнала и могут быть рекомендованы для использования в пьезокварцевых аффинных ДНК-сенсорах.

Разработана методика прямого определения С-реактивного белка в биологических жидкостях с применением золотых наночастиц. Изучены условия иммобилизации антител к С-реактивному белку на подложку на основе каликс[6]арена. Показано, что сочетание жесткой каликс[6]ареновой платформы, предоставляющей липофильную полость, и гибких фрагментов, содержащих донорные или акцепторные группы, создает благоприятные условия для внедрения и удержания молекул антител в полости супрамолекулы, что приводит к формированию чувствительного и прочного рецепторного слоя, обеспечивающего до 15 циклов измерений.

Изучены условия и разработаны методики определения сульфаметазина и алдрина в объектах окружающей среды в конкурентном и сэндвич форматах иммуноанализа, усиленных применением золотых наночастиц.

Предложен высокочувствительный пьезокварцевый иммуносенсор для определения аминогликозидных антибиотиков – стрептомицина и гентамицина – в пищевых продуктах. Методом пьезокварцевого микровзвешивания и атомно-силовой микроскопии изучены условия получения иммуноаффинного слоя сенсора на основе гаптен-белкового конъюгата, иммобилизованного на силанизированную или тиолированную поверхность. Разработана методика определения следовых концентраций стрептомицина в курином мясе. ПО составляет 0,6 нг/мл, диапазон определяемых содержаний 1-50 нг/мл.

Наночастицы полистирола диаметром 20-50 нм применены для усиления аналитического сигнала пьезокварцевого иммуносенсора при определении линейных алкилбензолсульфонатов в сточных водах автомоек.

*Совместно с кафедрой химической энзимологии МГУ* разработаны экспрессные методики определения гентамицина, канамицина и стрептомицина методом ПФИА. ПО гентамицина, канамицина, стрептомицина в двухстадийном и одностадийном форматах составляют 110, 80, 15 и 90, 70, 18 нг/мл, соответственно.

Разработаны методики проточно-инжекционного определения аминогликозидных антибиотиков сульфаметозина и алдрина с использованием пьезокварцевого иммуносенсора в конкурентном и сэндвич форматах анализа, усиленных применением золотых наночастиц. Отмечен более низкий ПО алдрина в красных винах в сэндвич-формате (9 нг/мл) по сравнению с конкурентным (20 нг/мл). ПО стрептомицина и сульфаметозина с помощью проточного пьезокварцевого иммуносенсора составляют 0,6 нг/мл и 0,6 мкг/мл соответственно.

**В ОФХБ РАН (Саратов)** разработаны модели для мониторинга изменения механических и электрических параметров биологических объектов вследствие происходящих в них биоспецифических взаимодействий. Модели основаны на использовании кроличьих антител на эпитопы О-антигенов типовых и модельных штаммов *Azospirillum brasilense*, миниантител на поверхностные антигены *A. brasilense* штамма Sp245 и умеренных бактериофагов на микробные клетки *Escherichia coli* XL-1.

**В лаборатории молекулярной токсикологии ИФВ РАН совместно с лабораторией экобиокатализа кафедры химической энзимологии МГУ** показана применимость холиноксидазного и тирозиназного LBL биосенсоров для оценки активностей ацетилхолинэстеразы (АХЭ), бутирилхолинэстеразы (БХЭ), карбоксилэстеразы (КЭ) и нейротоксичной эстеразы (НТЭ) в цельной крови с использованием в качестве субстратов эфиров холина и фенола. Установлены минимальные статистически значимые величины эстеразной активности, которые могут быть измерены биосенсорным методом: 1-2 нмоль/(мин × мл крови) в случае тирозиназного сенсора и 10-20 нмоль/(мин × мл крови) в случае холиноксидазного сенсора при разбавлении крови 1:2000 (v:v). С использованием разработанных биосенсоров на холин и фенол в одноканальном режиме определены активности АХЭ, БХЭ, КЭ и НТЭ в крови человека, мышей и крыс. Для валидации биосенсорных измерений активности АХЭ, БХЭ и КЭ в крови были определены спектрофотометрически с использованием стандартных биохимических методов. Активность НТЭ, которая не определяется спектрофотометрически, сравнивалась с полученными ранее данными на графитовых пастовых электродах. Получено хорошее соответствие между результатами биосенсорных и спектрофотометрических измерений для всех эстераз с коэффициентами вариации

от 6,7% для АХЭ крови человека до 30% для АХЭ крови крыс, что подтверждает валидность измерений, проводимых с помощью новых биосенсоров.

**В лаборатории биосенсоров ИБФМ им. Г.К. Скрыбина РАН** разработаны способы выращивания дрожжевых клеток родов *Pichia*, *Hansenula*, обладающих модифицированными свойствами, каталитической активностью в процессах окисления метилового и этилового спиртов, что позволяет использовать их в качестве эффективных биокатализаторов при формировании биосенсоров для определения спиртов. При выращивании клеток на этаноле возрастала их чувствительность к этанолу при резком снижении чувствительности к метанолу. Подобный характер специфичности биосенсора сохранялся при росте клеток на смеси равных концентраций этанола и метанола. Рост на глицерине приводил к снижению сигналов на метанол при повышении сигналов на этанол. Время хранения мембран, содержащих иммобилизованные клетки, составляло не менее 28 суток. ПО этанола – 0,01 мМ. Биосенсор на основе полученного штамма практически нечувствителен к углеводам и органическим кислотам, по селективности не уступая биосенсору на основе алкогольоксидазы.

Оценена универсальность применения подхода по регистрации биоэлектродокаталитических эффектов (генерации тока и/или потенциала при окислении органических субстратов) на клетках асцитной карциномы Эрлиха (АКЭ). Для сравнения результатов использовали эксперименты на бактериальных клетках рода *Gluconobacter*. Эксперименты выполнены по методике, применяемой для регистрации биоэлектродокаталитической активности микробных клеток в биотопливном элементе (БТЭ). Показано, что каталитическое поведение интактных бактериальных клеток в биотопливной системе аналогично поведению оксидоредуктаз, кинетика которых отвечает уравнению Михаэлиса-Ментен. Исследованы редокс-характеристики животных клеток АКЭ в БТЭ и показано наличие эффекта генерации тока. Разработан оригинальный методический подход, позволивший снизить неспецифический отклик и зарегистрировать ответную реакцию клеток при окислении глюкозы в виде генерации тока. Клетки характеризовались сложной реакцией на повторное введение глюкозы, выраженной как наблюдаемое снижение каталитической активности. Данный эффект может

быть связан со спецификой механизмов утилизации глюкозы животными клетками в целом и в особенности клетками новообразований.

### Тест-методы

*В лаборатории проблем АХ ИОНХ РАН* предложен новый подход в создании индикаторных тест-средств с кремнеземными матрицами, заключающийся в том, что на кремнеземные порошки с разным размером частиц и пор ковалентно привит ряд хромогенных полидентатных реагентов из классов гидразонов и формазанов. Изучены гетеригидразонилкремнеземы с помощью растворимых в бензине солей тяжелых металлов. Предложены ценные хемосорбенты-наполнители для индикаторных трубок, пригодные для селективного определения следов железа(II,III) в бензинах.

Разработан рефлектометрический и линейно-колориметрический тест-методы определения ферроцена в автомобильных бензинах. Совместно с ИФХЗ РАН и 25 ГосНИИ установлено, что хромогенная тест-реакция протекает между ферроценом, гексацианоферратом(III) калия и водой с образованием водорастворимой берлинской лазури  $KFe[Fe(CN)_6]$ , гексацианоферрата(II) калия  $K_4[Fe(CN)_6]$ , циклопентадиена, 1-гидроксициклопента-2,4-диена, трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]додека-3,8-диена, и пяти гидроксипроизводных: 5-гидрокси-, 9-гидрокси-, 10-гидрокси-, 5,9-дигидрокси-, 5,10-дигидрокси-, 5,9,10-тригидрокси- трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]додека-3,8-диена.

Изучен новый ряд хромогенных тест-реакций между ковалентно привитой 3-гидрокси-7,8-бензо-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-1-илгруппой и рядом диазотированных нафтиламиносульфокислот. Изготовленные индикаторные полосы с применением указанных реагентов и миниспектофотометра успешно испытаны для определения нитрит-ионов в мясном фарше, темно-красных винах и соках, овощах, колбасных изделиях.

*На кафедре АХ Кубанского ГУ совместно с ИОНХ РАН* исследованы закономерности реакции взаимодействия свинца с пирогаллоловым красным (ПГК), иммобилизованным на эпоксицианированную целлюлозу. Методом ЯМР подтвержден механизм ковалентного импрегнирования реагента. Показана возможность использования тест-полос с ковалентно иммобилизованным ПГК для

тест-определения свинца. Диапазон линейности зависимости функции Кубелки-Мунка от  $r_{Pb}$  соответствует содержаниям свинца  $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-3} M$ . Изучены закономерности иммобилизации ПГК и ряда его производных в желатиновый слой. Показано, что на способность к иммобилизации реагентов в желатиновые пленки влияют гидрофобность реагента, размер молекулы, природа заместителей, растворимость в воде. Установлено, что 3-(2-гидрокси-3-хлорпропилокси)-пирогаллоловый красный оказался не способным к иммобилизации, а 3,9-ди(2,3-эпоксипропилокси)-пирогаллоловый красный, а также ПГК и бромпирогаллоловый красный позволяют получить равномерно окрашенные пленки. Наибольшая контрастность изменения окраски и чувствительность наблюдается в случае реакции с ПГК. Оптимизированы условия тест-определения свинца по реакции с ПГК в желатиновом слое, изучена аддитивность сигнала для растворов, содержащих смеси нескольких компонентов. Правильность проверена на модельных растворах и реальных объектах.

*На кафедре АХ МГУ* на примере цветных шкал на основе пенополиуретана (ППУ) показано, что в качестве относительно простого, доступного и дешевого регистрирующего устройства, пригодного для измерения цветометрических характеристик окрашенных образцов в тест-методах анализа, можно использовать цифровой аппарат. Оптимизированы условия фотографирования цветных шкал (мощность вспышки, время выдержки и чувствительность ПЗС-матрицы, расстояние от объектива, угол фотографирования и освещенность образцов). Изучены особенности обработки изображений, полученных с помощью цифрового фотоаппарата в разных системах цветных координат (RGB, CMYK, CIE Lab и HSV). Методами регрессионного анализа установлен вид зависимости аналитического сигнала от содержания определяемого соединения в различных системах цветных координат.

Разработаны тест-системы для определения суммарного содержания природных полифенолов в чае и лекарственных травах, а также кофейной кислоты в зернах кофе.

*На кафедре АХ Воронежской ГТА* разработан тест-способ определения микробиологической порчи кремовых кондитерских изделий по наличию ванилиновой кислоты, основанный на экстракции аналитов из водной вытяжки

гидрофильным растворителем, хроматографировании концентрата в тонком слое силикагеля, обработке хроматограммы с применением офисного сканера и компьютерной программы MatCad.

### **Анализ в потоке**

**В ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН** проведены фундаментальные разработки по изучению условий кинетического разделения близких по свойствам биологически активных органических веществ в проточно-инжекционных (ПИ) спектро-фотометрических системах с программируемым концентрационным профилем вещества и незавершенной химической реакцией. Установлены аналитически важные корреляции между характеристическими параметрами, определяющими процесс сигналообразования, конфигурацией потока и другими экспериментальными условиями. На основе дифференциально-кинетического мониторинга реакций гомогенного окисления биоаминов предложены высокочувствительные ПИ-методы контроля их содержания в субстанциях и фармацевтических препаратах.

**В РХТУ им. Д.И. Менделеева** разработан способ избирательного определения урана(VI) в морских водах, сочетающий проточно-инжекционное детектирование с *on-line* концентрированием посредством соосаждения ионных ассоциатов комплексов арсеназо III с органическими катионами. Автоматическое программирование времени циклов работы установки (аналитическая реакция – соосаждение – фильтрование – элюирование) позволяет определять уран(VI) с пределом обнаружения 0.01 нг/мл и производительностью до 150 проб/ч.

**В Липецком ГТУ** разработаны методики проточно-инжекционного определения аминогликозидных антибиотиков, сульфаметозина и алдрина в жидких средах с применением пьезокварцевого иммуносенсора проточного типа в «конкурентном» и «сэндвич»-форматах. Установлено, что в последнем случае предел обнаружения алдрина в красных винах составляет 9 нг/мл. Предел обнаружения стрептомицина и сульфаметозина равен 0.6 нг/мл и 0.6 мкг/мл, соответственно.

**На кафедре АХ СПбГУ** разработан новый подход к автоматизации

химического анализа проб, находящихся в твёрдофазном состоянии, на принципах циклического инъекционного анализа. Возможности развиваемого подхода проиллюстрированы на примере определения «аммонийного азота» и фосфат-ионов в минеральных удобрениях. В развитие метода циклического анализа применительно к анализу флюидных сред разработаны гидравлические схемы определения ионов аммония, нитрат- и нитрит-ионов.

### **Микрочипы в аналитике**

*На кафедре АХ СПбГУ* разработан метод микрочипового определения ДНК с помощью полимеразно-цепной реакции реального времени (ПЦР-РВ), который превосходит известные мировые аналоги по быстродействию, эффективности реакции и экономичности. Предложены новые материалы для изготовления микрочипов, разработаны методики модификации поверхности. Проведена оптимизация мультиплексной ПЦР-РВ в микрочипах. Получены результаты ПЦР-РВ при определении ДНК возбудителей в объектах окружающей среды, ДНК генетически-модифицированных организмов (ГМО) в пищевых продуктах и кормах.

### **Наноаналитика**

*На кафедре АХ МГУ* изучена сорбция наночастиц серебра (размер от 1 до 7 нм с максимумом распределения 2 нм и удельной поверхностью 270 м<sup>2</sup>/г), стабилизированных молекулами бромида цетилтриметиламмония, пенополиуретаном (ППУ). Установлено, что наночастицы серебра сорбируются на ППУ. Изучено влияние на сорбцию кислотного состава раствора, рН и концентрации наночастиц. С применением спектроскопии диффузного отражения изучены спектральные характеристики иммобилизованных на ППУ наночастиц серебра.

Продолжена работа по исследованию возможностей синтезированных в *ИПТМ РАН* углеродных нанотрубок (УНТ) для использования в аналитике. Изучена зависимость физико-химических свойств УНТ, в частности, удельной поверхности, способности к окислительной модификации от параметров синтеза: температуры и катализатора. Показано, что максимальной ёмкостью по отношению

к сорбции катионов обладают УНТ, модифицированные  $\text{HNO}_3$  конц. в автоклаве при 120  $^{\circ}\text{C}$  и синтезированные при 400 $^{\circ}\text{C}$  методом каталитического разложения паров этанола на никелевом катализаторе. С повышением температуры синтеза, несмотря на увеличение удельной поверхности образцов, модифицированных при одних и тех же условиях, сорбционная ёмкость УНТ по отношению к катионам серебра, меди, свинца, кадмия, цинка, железа, магния, из водных растворов уменьшается, что по-видимому, свидетельствует об изменении механизма сорбции. Характер изменения сорбционной ёмкости УНТ в зависимости от условий синтеза и модификации образцов сохраняется и на кобальтовом катализаторе, хотя абсолютные значения сорбционной ёмкости уменьшаются. Полученные результаты позволят проводить целенаправленный синтез УНТ в зависимости от аналитических применений, основанных на сорбционной активности материала.

*На кафедре АХ Воронежской ГТА* разработаны способы улучшения аналитических свойств кварцевых пьезосенсоров путем формирования на их поверхности сорбционных покрытий из многостенных углеродных нанотрубок. Изучена возможность применения пьезосенсоров с углеродными нанотрубками для детектирования паров летучих органических соединений.

*В ЦЛАВ ГЕОХИ РАН совместно с ИФХЭ РАН* разработана ААС (пламенный и электротермический вариант) методика определения Ag в органах и тканях мышей-опухоленосителей после внутривенного введения в виде гидрозолей конъюгатов тиолированного полиэтиленгликоля (ПЭГ) и наночастиц с анизотропным ядром оксида железа и серебряной оболочкой. Выбраны оптимальные условия минерализации органической составляющей проб и количественного перевода металлического серебра (в виде азотнокислого) в анализируемый раствор. Получена информация о содержании композитных наночастиц серебра на отдельных стадиях их коллоидно-химического синтеза (путем анализа состава дисперсной фазы и дисперсионной среды).

Выбраны условия АЭС-ИСП определения наночастиц  $\text{SiO}_2$  в растворах, содержащих органические вещества. Показана возможность введения в плазму коллоидных растворов, содержащих наночастицы  $\text{SiO}_2$  разного размера и этиловый спирт. Плазма горит стабильно при содержании спирта в растворе не более 25%. Исследована зависимость аналитических сигналов Si от мощности,

высоты зоны наблюдения плазмы и размера наночастиц. Определено содержание Si в осадках и надосадочных жидкостях с целью изучения синтеза композитных наночастиц Ag по схеме ядро/оболочка, где ядро – диэлектрик (SiO<sub>2</sub>), оболочка – Ag. Работа выполнена совместно с ГЕОХИ РАН.

*На кафедре АХ иХЭ Саратовского ГУ* проведено сравнение методов нанесения чувствительного слоя, содержащего пиренбутановую и арахидоновую кислоты, на пьезокварцевый резонатор методом полива и нанотехнологии Ленгмюра-Блоджетт. Показано, что равномерные и упорядоченные пленки, получаемые по технологии ЛБ дают более воспроизводимое изменение частоты сенсора. Разработан новый пьезокварцевый иммуносенсор для определения пирена в водных средах, в котором в качестве чувствительного слоя использованы наноразмерные пленки Ленгмюра-Блоджетт, содержащие пиренбутановую кислоту. Принцип действия сенсора основан на конкурентном связывании специфических антител с пиреном в анализируемом растворе и пиренбутановой кислотой на поверхности сенсора. Разработана методика определения пирена в питьевой и водопроводной воде с пределом обнаружения 0,07 нг/мл и погрешностью не превышающей 15 процентов. Правильность определения подтверждена методом «введено-найдено» и методом ВЭЖХ. Разработанный сенсор может быть использован для быстрого и чувствительного скрининга пирена в пробах воды.

Методами кондуктометрии, спектроскопии рассеяния света, молекулярной спектроскопии, тензиометрии изучено влияние супрамолекулярных самоорганизующихся сред поверхностно-активных веществ (ПАВ) на реакции конденсации некоторых карбонильных соединений с ариламинами (образование оснований Шиффа, гидразонов и нафтохинонов). Установлена двуединая функция ПАВ в этих системах, связанная с проявлением свойств реагента ( $c_{\text{ПАВ}} < \text{ККМ}$ ) и свойств среды ( $c_{\text{ПАВ}} > \text{ККМ}$ ). Предложено использовать эти явления для управления аналитическими реакциями и эффектами в исследуемых системах, снижать пределы обнаружения карбонильных и аминсоединений, улучшать химико-аналитические характеристики реакций конденсации и расширять области их применения.

*В Уральском ГЭУ* предложена математическая модель, описывающая процессы электроокисления наночастиц металлов, локализованных на поверхности индифферентного макроэлектрода. В отличие от предложенных ранее моделей, основанных на рассмотрении геометрических факторов (формы частиц и диффузионных зон) в предложенную модель введены термодинамические соображения, позволяющие учесть энергетические отличия ансамблей наночастиц от микро- и макрочастиц.

Расчетным путем получено семейство вольтамперограмм и найдены характерные взаимосвязи различных параметров между собой. Анализ полученных данных позволяет, с одной стороны, предсказать форму и характерные особенности экспериментальных вольтамперограмм, с другой стороны, получить информацию об энергетических свойствах наночастиц.

Получены новые знания об электрохимических свойствах наночастиц и наноструктур металлов (золота, серебра и висмута), как иммобилизованных на углеродсодержащие подложки, так и возникающих в процессе катодной активации соединений, синтезированных на поверхности электродов. Установлена взаимосвязь величины и распределения частиц металлов на поверхности с их электрохимической активностью, оценено влияние микрогеометрии поверхности на электрохимическое поведение наночастиц, что имеет большое значение для понимания процессов, происходящих на границе раздела «электролит-электрод». Установлено, что уменьшение размера частиц металлов-модификаторов толсто пленочных графитсодержащих электродов - приводит к увеличению их электрохимической активности и улучшению аналитических и метрологических показателей определения элементов.

*ИМЕТ РАН.* Были разработаны методики и проведено определение форм присутствия легких элементов в наноразмерных порошках карбида вольфрама и меди полученных методами плазмохимии. Свежеприготовленные наноразмерные порошки WC были проанализированы на общее содержание кислорода, углерода и воды. Кислород определён также избирательно в функционально-адсорбированном состоянии и в оксидах. Показано, что содержание кислорода в оксидных формах - 0.23%, эквивалентно эффективной толщине оксидной плёнки в 1.3 моноатомных слоёв кислорода. Оксидная плёнка рентгеноаморфна.

Установлено, что низкое содержание воды в наноразмерных порошках WC (0,085 %) гарантирует, что толщина адсорбированной плёнки воды не превышает мономолекулярного слоя, а, следовательно, исключено развитие электрохимической коррозии при хранении порошков, по крайней мере, в герметичной таре или в сухой атмосфере. Показано, что надёжнее всего хранить нанопорошки в гексане. После ссыпания нанопорошка в гексан целесообразно провести ультразвуковую обработку для удаления пузырьков воздуха из микропор. Кроме этого, исходные порошки должны быть сухими, т.е. содержать не больше 1 мономолекулярного слоя воды.

Было проведено определение форм присутствия легких элементов (C,O,N,H) в нано размерных порошках меди. Показано, что основными формами существования примесей в порошках меди были поверхностные карбонатные комплексы  $\text{CO}_3^{2-}$ , адсорбированная вода, оксиды меди и элементарный углерод. В карбонатных комплексах было связано 0,1 – 0,4 % углерода, если плазмообразующим газом был азот, и 0,7 – 2 %, если плазма была метано-воздушной.

**В ИХВВ РАН** проведен фактический и информационный анализ банка данных Постоянно действующей выставки-коллекции веществ особой чистоты при ОХНМ РАН с целью определения возможных кандидатов на роль стандартных образцов состава (СОС) высокочистых наноматериалов и их прекурсоров. Разработана программа аттестации таких образцов в качестве СОС в условиях ограниченного межлабораторного эксперимента в области низких концентраций примесей, включающая методы нетрадиционной статистической обработки данных и обработки цензурированных выборок. С применением методов ИМС, ЛМС, ИСП МС, АЭС, ХАЭС и ИСП АЭС аттестован химический состав восьми образцов (Zr, Nb, Mo, Ge,  $\text{CeO}_2$ , Cu,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) высокочистых веществ и наноматериалов. Число определявшихся примесей превысило 70. Диапазон аттестованных содержаний составил  $3 \cdot 10^{-7}$  -  $8 \cdot 10^{-3}$  % масс. Эксперименты подобного уровня выполнялись лишь раз в 1991-93 гг. при создании ГСО высокочистых Si, Sn, Cd. Разработаны программа аттестации методик анализа методами ЛМС, ИСП МС, АЭС и ИСП АЭС высокочистых веществ и наноматериалов. Проводимые

исследования являются первым опытом создания метрологического обеспечения аналитического контроля наноматериалов.

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

*На кафедре АХ МГУ* создан спектрометр для термолинзовых измерений биологических образцов. Реализовано одновременное детектирование термолинзового сигнала и светорассеяния, что позволяет существенно расширить объем информации в термооптических измерениях биологических образцов, даже характеризующихся значимым светорассеянием.

*В МИРЭА* разработан метод термодесорбционной спектроскопии органических соединений азота, серы, фосфора и мышьяка и макет термодесорбционного спектрометра. Анализируемые растворы, в том числе водные, наносят на платиновую спираль, спираль вводят во входной канал прибора и программно нагревают до температуры 200 – 700 °С с заданной скоростью нагрева. В качестве детектора потока органических молекул используют поверхностно-ионизационный термоэммиттер ионов на основе микролегированных сплавов молибдена. При этом регистрируют зависимости ионного тока термоэммиттера от температуры платиновой спирали, от температуры активного элемента термоэммиттера ионов и от величины «вытягивающего» потенциала ионного тока. Обработка указанных зависимостей позволяет одновременно определять три идентификационные физико-химические характеристики органических молекул – энергию активации поверхностной ионизации органических молекул, энергию активации термической десорбции органических молекул с поверхности платины, линейную часть дрейфовой подвижности ионов органических молекул. Нижние границы определяемых содержаний составили  $10^{-5}$  –  $10^{-8}$  мг/л. Метод апробирован при определении модельного набора органических соединений азота, серы, фосфора и мышьяка и может быть использован в аналитических лабораториях при селективном определении органических соединений.

Разработан метод поверхностно-ионизационной дрейф-спектрометрии органических соединений азота, серы, фосфора и мышьяка и макет поверхностно-

ионизационного дрейф-спектрометра. Макет прибора создан на основе макета термодесорбционного спектрометра, дополненного дрейф-спектрометром принципиально новой конструкции, и позволяет дополнительно определять еще три идентификационные характеристики органических молекул – параметры нелинейной дрейфовой подвижности ионов органических молекул. Создан досмотровый вариант макета прибора, в котором анализируемая проба собирается салфеткой с поверхности досматриваемых объектов и затем программно нагревается в устройстве ввода проб в прибор. Данные варианты прибора могут быть использованы как в аналитических лабораториях, так и при детектировании следовых количеств наркотических, отравляющих и взрывчатых веществ.

На базе **ООО «Шибболет»** (Рязань) решены технологические проблемы создания квадрупольного анализатора. Создана техническая документация на производство квадрупольных МС для газового анализа. Заложены современные основы теории фильтра масс с параметрическим резонансным возбуждением колебаний ионов.

*На кафедре АХ Воронежской ГТА* разработан и внедрен в производство статический анализатор газов «МАГ-8» на основе матрицы 8-ми сенсоров пьезорезонансного типа с разнохарактерными покрытиями на электродах.

*В НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины* для проведения анализа в «полевых условиях» сконструирован простейший карманный минифотометр в сочетании с электронным измерительным устройством для фотометрирования твердофазных образцов из пенополиуретана (ППУ). Принцип работы основан на прохождении белого света от его источника через полупрозрачную таблетку (из ППУ или другого твердого носителя) и измерении ЭДС фотодетектора, пропорциональной проходящему через образец световому потоку. Аналитическим сигналом служит светопоглощение  $A = \lg(U_{хол}/U)$ , где  $U_{хол}$  – ЭДС для холостого образца,  $U$  – ЭДС для измеряемого образца. Данный прибор гораздо компактнее зарубежного аналога PocketSpec ColorQA Pro System III. Другим существенным преимуществом является необходимость питания только светодиода, для чего подходят любые бытовые микробатарейки. Прибор не нуждается в компьютере и значительно дешевле всех известных фотометров (\$5 против \$1780 для PocketSpec). На примере определения железа,

кобальта и нитритов в виде окрашенных соединений показана перспективность применения мини-фотометра в цветометрии. Анализ с применением мини-фотометра не уступает по чувствительности визуальному тест-анализу, но значительно выигрывает в точности.

*В отделе диодной лазерной спектроскопии ИОФАН* предложен метод скрининговой медицинской диагностики, основанный на измерении потока молекул, выделяющихся через кожу пациента. Создан лабораторный прототип прибора, измеряющего одновременно потоки аммиака и водяного пара. Проведено обследование контрольной группы из 13 испытуемых. Заключено соглашение с Российским государственным медицинским университетом по проведению клинической апробации метода и прототипа прибора.

Созданы диодные лазерные спектрометры для детектирования HF и HTO в системах контроля МАГАТЭ, проведены успешные лабораторные испытания этих приборов.

*Во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева* разработан измерительный преобразователь ПИ-03, предназначенный для определения дозврывоопасных концентраций горючих газов, паров горючих жидкостей и их совокупности в воздухе. Преобразователь позволяет проводить интегральную (суммарную) оценку взрывоопасности газо-воздушных сред, содержащих различные по своей молекулярной массе горючие вещества (способ защищен тремя патентами Российской Федерации). Работа преобразователя основана на термохимическом методе; теплота сгорания на нижнем концентрационном пределе распространения пламени (НКПР) для большинства горючих веществ сопоставима, что позволяет получать результат измерения содержания горючих компонентов в % НКПР, без предварительного определения качественного состава анализируемой смеси. В анализируемом воздухе может присутствовать природный газ, пары углеводородных топлив, углеводороды ряда C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, пары органических растворителей и органических теплоносителей (таких, как этиленгликоль, триэтиленгликоль, ацетальдегид, полиалкилбензол, изопропилбензол, этилбензол, бутилбензол, α-метилстирол, а также их смеси). Исключением являются водород и компоненты, содержащие в своем составе галогены и серу. Область применения преобразователей – взрывоопасные зоны помещений и наружных установок в

различных отраслях промышленности. Преобразователи предназначены и применяются в составе различных систем аварийной защиты и сигнализации.

Разработан новый высокоточный генератор паров этанола, предназначенный для приготовления газовых смесей паров этанола в воздухе. Генератор позволит выполнять работы по поверке и испытаниям, в том числе для целей утверждения типа, высокоточных анализаторов паров этанола в выдыхаемом воздухе нового поколения. Метрологические и технические характеристики генератора удовлетворяют международным требованиям к контролю паров этанола в выдыхаемом воздухе.

Разработан эталонный комплекс на основе оптико-сенсорных модулей для определения  $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CH}_4$ . Комплекс предназначен для аттестации ГСО-ПГС в баллонах под давлением на основе  $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CH}_4$ ; аттестации эталонов сравнения – газовых смесей в баллонах под давлением методом компарирования. Планируется включение комплекса в состав государственного первичного эталона единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах ГЭТ 154-01.

Создан новый комплекс динамического масштабного преобразования на основе генераторов разбавительного и термодиффузионного типов. Комплекс обеспечивает воспроизведение единицы молярной доли компонентов в газовых средах на основе первичных эталонных газовых смесей в баллонах под давлением, приготавливаемых на гравиметрическом комплексе единицы молярной доли компонентов, в диапазоне молярной доли компонентов от  $5 \times 10^{-7} \%$  до  $5 \%$ . Комплекс предназначен для:

- аттестации эталонов сравнения – газовых смесей в промежуточных точках шкалы методом компарирования;
- аттестации эталонов сравнения – источников микропотока в комплекте с термодиффузионными генераторами в диапазоне массовой концентрации от  $0,008$  до  $1500 \text{ мг/м}^3$  путем компарирования газовой смеси, получаемой на динамическом гравиметрическом комплексе и комплексе динамического масштабного преобразования;

- градуировки генераторов газовых смесей различных типов и высокоточной аналитической аппаратуры.

Использование комплекса обеспечивает снижение погрешности воспроизведения единицы молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах в 1,5-2 раза. Планируется включение комплекса в состав государственного первичного эталона единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах ГЭТ 154-01.

*На кафедре ФАХ Томского ПУ* разработан и изготовлен опытный образец фотоколориметра с погружным фотодатчиком, совмещающим излучатель и приемник света. Выбраны условия определения железа (III) и хрома (VI) с применением разработанного фотоколориметра. Разработаны и находятся на стадии испытаний на утверждение типа новые приборы:

- вольтамперметрический анализатор ГА-Lab, позволяющий проводить измерение аналитических сигналов на уровне единиц пА;
- анализатор ГА-Универсал, позволяющий проводить измерения вольтамперметрическими и потенциометрическими методами;
- рН-метр/иономер ГА-Ион с широким набором функциональных и сервисных возможностей, ориентированный на применение в научно-исследовательских лабораториях.

*В ИАиП РАН* создан малогабаритный переносной масс-спектрометр для анализа газов природного происхождения непосредственно в местах их истечения в режиме реального времени. Масс-спектрометр испытан в условиях геологической экспедиции на вулканах п/о Камчатка. Прибор показал высокую надежность и удобство в эксплуатации. Полученные непосредственно на скважинах данные о составе отходящих газов позволили сделать выводы о глубинах их образования и об особенностях земной коры на разломах земной поверхности. Эти данные могут быть использованы в качестве источника информативных краткосрочных предвестников землетрясений и извержений вулканов. Масс-спектрометр предназначен для проведения исследований в геологии, геофизике и вулканологии, а также для мониторинга газовыделения в процессах природного и техногенного происхождения.

Создан действующий макет многофункционального приборного комплекса для исследований физико-химического состояния поверхностей низкоразмерных планарных структур методами мессбауэровской и рентген-флуоресцентной спектроскопии, рентгеновской дифракции при нормальных и скользящих по отношению к поверхности углах падения излучения и рентгеновской рефлектометрии. Комплекс предназначен для диагностики элементного и фазового состояния, установления структуры поверхностей в планарных наноматериалах. Получаемые экспериментальные данные помогут при разработке оптимальной технологии синтеза планарных наноструктур.

**В ООО «Лабметод»** разработан комплекс оборудования для изучения спектральных свойств микрообъектов. Комплекс состоит из микроскопа и спектрофотометра, соединенных с помощью оптоволокну. Спектральный диапазон регистрируемого излучения – от 200 до 1000 нм, размер области отбора информации – от 4 мкм до 2 мм. Комплекс позволяет регистрировать спектры поглощения и отражения в УФ, видимой и ИК-областях, а также спектры флуоресценции. Комплекс предназначен для идентификации и изучения однородности биологических объектов, включая отдельные клетки, а также природных минералов и других веществ.

**В ГЕОХИ РАН** предложен комплекс оборудования для определения элементов в растворах, включающий рентгенофлуоресцентный анализатор и сменные блоки концентрирования многоразового действия на основе изополикапиллярной системы. Эта система имеет сотни тысяч каналов, в каждом из которых закреплена микрогранула высокоэффективного сорбента. Комплекс оснащен специальной программой для регистрации и обработки кинетических кривых. Пределы обнаружения элементов при использовании данного оборудования составляют десятки-сотни мкг/л.

Предложен новый недорогой люминесцентный прибор для экспрессного определения урана в природных, питьевой и сточных водах. Диапазон определяемых содержаний урана(VI) – от 0,8 нг/л до 100 нг/мл. Относительное стандартное отклонение результатов определения урана в диапазоне концентраций 5 – 30 нг/мл не превышает 0,01. В основе работы прибора лежит предложенный ранее лазерно-люминесцентный метод, использующий принцип временной

селекции люминесценции примесей и определяемого компонента в сочетании с накоплением слабых повторяющихся сигналов при периодическом импульсном возбуждении. Габариты прибора 320×90×250 мм, масса – 2 кг, энергопотребление – 10 Вт. Питание прибора может осуществляться от автомобильной АКБ, что позволяет использовать его в полевых условиях.

**В НИИ химии СПбГУ** совместно с ГК «Люмэкс» разработан микрофлюидный ПЦР-анализатор с детектированием продуктов реакции в реальном времени. Микрочиповые технологии обеспечили преимущество анализатора по сравнению с предложенными ранее в снижении времени анализа ДНК за счет более быстрого нагрева/охлаждения реакционной смеси. Система детектирования в режиме реального времени с использованием флуоресцентных гибридизационных зондов позволяет зарегистрировать наличие искомой ДНК последовательности с высокой чувствительностью и селективностью. Время ПЦР анализа при использовании анализатора снижено до 15 мин, обеспечена возможность детектирования единичных копий молекул ДНК в микрореакторе, при этом расходуется в 15 раз меньше реактивов, чем при использовании стандартного оборудования.

**В НПО «Химавтоматика», НТЦ «Хроматография»** на жидкостные хроматографы «ЦветЯуза-мод. 01» с амперометрическим детектором и «ЦветЯуза-04» с УФ-детектором получены регистрационные удостоверения как на изделия медицинского назначения (изделия медицинской техники). Приказом Росздравнадзора от 10 декабря 2009 г. № 10169-Пр/09 эти изделия разрешены к применению в медицинских учреждениях на территории Российской Федерации. На этих приборах можно определять биомаркеры многих опасных заболеваний, маркеры оксидантного стресса, лекарства в биологических жидкостях, можно исследовать процессы метаболизма и фармакокинетики лекарств. На хроматограф «ЦветЯуза-01-АА» также получено удостоверение как на изделие медицинского назначения. Прибор может использоваться в медицине, фармацевтике, фармакологии и биохимии. Он может быть применен для определения антиоксидантного статуса человека, контроля антиоксидантной терапии и изучения биопроницаемости антиоксидантов.

Разработан жидкостной хроматограф «ЦветЯуза-мод. 5» с флуориметрическим детектором новой конструкции «модель 211». Это

оригинальный флуориметрический детектор без применения дорогого фотоумножителя, имеющего ограниченный срок службы. По техническим характеристикам этот детектор не уступает лучшим зарубежным образцам, а стоимость его в 3-5 раз ниже.

## АНАЛИЗ ВАЖНЕЙШИХ ОБЪЕКТОВ

### Минеральное сырьё

*На кафедре ФАХ Томского ПУ* разработана методика ИВ-определений висмута в золоторудном минеральном сырье в интервале определяемых содержаний 0,001-10 г/т. Методика предусматривает экстракционное извлечение дитизонатного комплекса висмута (III) хлороформом из растворов с pH 9...11, устранение мешающего влияния меди (II) за счет применения 1% раствора калий - натрий виннокислого на стадии экстракции. Правильность результатов ИВ-определений висмута в золоторудном сырье подтверждена проведением сопоставления результатов определений с данными, полученными методами АЭС и МС ICP. Методика внедрена в инновационном научно-образовательном центре «Золото-платина» при ТПУ г. Томск.

*В ИГХ СО РАН* исследована возможность оценки отношения  $FeO/Fe_2O_{3tot}$  по K-серии рентгеновского флуоресцентного спектра в железных рудах. Измерения выполнены на кристалл-дифракционном серийном рентгенофлуоресцентном спектрометре S<sub>4</sub> Pioneer. В качестве аналитического сигнала использовали отношение интенсивностей линий  $K\beta_{2,5}/K\beta_{1,3}$ . Стандартное отклонение определения отношения  $FeO/Fe_2O_{3tot}$  составило 0.018. Относительное стандартное отклонение определения содержания FeO составило 10.3% для диапазона содержания FeO 3-25%. Рентгенофлуоресцентное определение содержания FeO по K-серии, хотя и уступает по точности методу химического анализа, однако метод РФА обладает преимуществом в экспрессности (определение может быть выполнено за 10-15 минут) и низкими затратами на пробоподготовку, позволяет определять кроме железа другие породообразующие элементы и может быть использован для оценки качества руд.

Разработана методика количественного определения химического состава (S, Fe, Cu, Ni, Co, As, Zn, Pb) сульфидных минералов на электронно-зондовом микроанализаторе нового поколения JXA8200. Проведены исследования на однородность образцов сравнения для определения химического состава силикатных и сульфидных минералов.

### **Неорганические соединения, в том числе особо чистые вещества и полупроводниковые материалы**

*В ИХВВ РАН совместно с Нижегородским ГУ* проведены идентификация примесей в изотопно-обогащенных силане ( $^{29}\text{SiH}_4$ ,  $^{30}\text{SiH}_4$ ) и германе  $^{76}\text{GeH}_4$  высокой чистоты. Идентификацию проводили на хромато-масс-спектрометре Agilent 6890/MSD 5973N с квадрупольным масс-анализатором при энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Примеси идентифицировали сравнением их масс-спектров с данными базы NIST-2005. Установлено присутствие постоянных газов, арсина, фосфина, дисилана, дисилоксана, углеводородов и их галогенпроизводных, диоксида углерода, кремнийорганических соединений. Коэффициенты подобия табличных и исследованных масс-спектров составили 0,90 – 0,96. Для 6 примесей коэффициенты подобия библиотечных и экспериментальных масс-спектров не превышали 0,43. Причиной являлось, скорее всего, отсутствие масс-спектров этих веществ в базе данных NIST-2005. Идентификации соединений, масс-спектры которых отсутствуют в базе данных, проводили по осколочным ионам с подтверждением молекулярной структуры веществ по квазимолекулярным ионам, образующимся при положительной химической ионизации. В результате установлено присутствие в силане фтордисилоксана  $\text{Si}_2\text{OH}_5\text{F}$ , трисилоксана  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{H}_8$  и фтортрисилоксана  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{H}_7\text{F}$ , в германе – метилгермана  $\text{CH}_3\text{GeH}_3$ , хлоргермана  $\text{GeH}_3\text{Cl}$  и хлордигермана  $\text{Ge}_2\text{H}_5\text{Cl}$ .

Разработана методики газохроматографического определения метана, этана и этилена в изотопно-обогащенном германе  $^{76}\text{GeH}_4$ . Для хроматографического разделения примесей использовали стеклянную насадочную колонку с углеродным адсорбентом Карбопак В-НТ 2 м × 3 мм. Эффективное сужение хроматографических полос примесей и основного вещества, а вместе с ним повышение эффективности разделения достигнуто с использованием

криофокусирования пробы на начальном участке колонки. Высококчувствительная регистрация примесей углеводородов осуществлена пламенно-ионизационным детектором. Достигнуты пределы обнаружения примесей  $(1 - 8) \cdot 10^{-6}$  % об., что превосходит приводимые в литературе данные.

**В Отделе диодной лазерной спектроскопии (ДЛС) ИОФАН** создан и внедрен ДЛС комплекс, предназначенный для контроля в реальном масштабе времени концентрации ряда примесей ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) в процессе получения высокочистых гидридов (арсина и фосфина).

**В аналитической лаборатории ИНХ СО РАН** с целью снижения пределов обнаружения примесей в высокочистом оксиде молибдена методом АЭС предложено их концентрирование отгонкой основы пробы. Основа пробы отгоняется в виде оксохлорида  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ , который образуется при взаимодействии пробы с хлором в проточном реакторе, при  $t = 350^\circ\text{C}$ . Методика позволяет определять примеси Ag, Al, Au, Ba, Be, Ca, Co, Mg, Mn, Ni, P, Pt, Ti и Zr в  $\text{MoO}_3$  с пределами обнаружения  $5 \cdot 10^{-8}$  -  $5 \cdot 10^{-6}$  % мас.

Разработана методика определения основного состава вольфрамата кадмия и расчета мольного отношения W/Cd, основанная на восстановлении вольфрамата кадмия водородом с отгонкой металлического кадмия. Далее следует гравиметрическое определение вольфрама и комплексометрическое определение кадмия. Случайная погрешность определений (относительное стандартное отклонение) составляет 0,001 – 0,003 и 0,002 – 0,004, соответственно. Из соотношения количеств вольфрама и кадмия оценивается отклонение от стехиометрии изучаемого соединения. Изучено влияние вольфрама на аналитический сигнал примесей при АЭС определением с использованием в качестве источника возбуждения излучения универсального генератора «Шаровая молния 25», позволяющего управлять параметрами разряда (полярностью и амплитудой тока, частотой и длительностью импульсов). Выбраны оптимальные условия прямого анализа вольфрама и его соединений и предложена ДПТ-АЭС методика, позволяющая одновременно определять до 28 элементов-примесей (Ag, Al, Ba, B, Be, Bi, Ca, Cd, Cu, Cr, Co, Fe, Ga, Ge, In, Mg, Mn, Ni, Pb, Pt, Sb, Si, Sn, Tl, Zn, Ti, V, Zr) с пределами обнаружения  $n \cdot 10^{-3}$  -  $n \cdot 10^{-5}$  % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 0,15-0,30.

Разработана методика ИСП-АЭС определения 35 примесей в цинке, используемом в качестве прекурсора при получении вольфрамата цинка, для контроля технологии его глубокой очистки. Случайная погрешность анализа характеризуется относительным стандартным отклонением единичного определения  $s_{\text{отн}} \sim 1-5\%$ . Правильность определений подтверждена сопоставлением с результатами атомно-абсорбционного и дугового АЭС анализов.

Для определения основных компонентов тройных молибдатов  $\text{LiK}_3\text{Mn}_4(\text{MoO}_4)_6$ ,  $\text{LiK}_3\text{Mg}_4(\text{MoO}_4)_6$ ,  $\text{LiRb}_3\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_4$ ,  $\text{LiCs}_3\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_4$ , перспективных с точки зрения использования их в качестве лазерных, люминесцентных, сцинтилляционных материалов, применены методы пламенной фотометрии (Li, K, Rb, Cs) и атомно-абсорбционной спектрометрии (Mg, Mn, Zn). В работе использовали пламено-фотометрический вариант атомно-абсорбционного анализа с зеэмановской коррекцией фона и пламя – воздух-ацетилен. Требуемые метрологические характеристики обеспечивали выбором оптимальных рабочих диапазонов градуировочных зависимостей для получения минимальных случайных погрешностей; буферированием растворов 1%-ным раствором лантана для устранения матричных влияний; применением в качестве образцов сравнения растворов молибдатов определяемых элементов, предварительно проанализированных с использованием ГСО на содержание соответствующих металлов. Отсутствие значимых систематических погрешностей показано на результатах анализа модельных растворов, а также двойных молибдатов и их смесей. Относительные стандартные отклонения результатов определения Li, K, Rb, Cs, Mg, Mn, Zn в шихте и кристаллах не превышают 0,01-0,02 (для  $n$  не менее 5).

***В Лаборатории ядерно-физических и масс-спектральных методов анализа ИПТМ РАН*** разработана методика определения примесного состава молибдена, оксида молибдена и молибдата кальция, основанная на предварительной экстракции молибдена 5-амилтио-8-оксихинолином и последующем анализе концентрата примесных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Использование предварительной экстракции позволяет на 2-3 порядка в зависимости от определяемого элемента снизить пределы определения примесных элементов за счет устранения помех от полиатомных интерференций и

матричного эффекта. Методика позволяет определять до 40 элементов с пределами обнаружения до  $10^{-10}$  % масс. для РЗЭ, урана и тория. Методика использована при анализе образцов оксида молибдена и молибдата кальция с природным и смещенным изотопным составом.

**В ИХТРЭМС КНЦ РАН** разработаны и аттестованы методики определения примесных элементов в металлическом кобальте методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Показана возможность проведения измерений на квадрупольном приборе низкого разрешения (ф. Perkin Elmer), до сих пор эти задачи решались только на приборах высокого разрешения. Основные интерференции ( $\text{ArCl}^+$ ,  $\text{CoO}^+$ ,  $\text{ArAr}^+$ ) устранены с помощью реакционной системы, которой обеспечен прибор. Методики позволяют контролировать содержание 20 элементов в широком диапазоне концентраций ( $10^{-1}$ - $10^{-7}$  %) в кобальте металлическом существующих марок, а также в чистом и высокочистом кобальте, получаемом для особых целей. Они применимы при испытании порошка кобальта, оксида и солей кобальта (оксалатов, хлоридов) и позволяют контролировать примеси в растворах солей на стадии его получения. Методики применялись для контроля качества чистого металлического кобальта, используемого для создания жаропрочных сплавов. Результаты определения примесей в технологических растворах  $\text{CoCl}_2$  позволили предсказать их поведение в процессах гидролитической и электроэкстракции, что было учтено при совершенствовании экстракционной гидрохлоридной технологии получения особо чистого кобальта.

**В Липецком ГТУ** разработаны методики определения бора, железа (III), хрома (III) в порошках для плазменной наплавки; железа (III), кальция и алюминия в магниезиальных огнеупорах; ниобия в феррониобии методом АЭС с ИСП с предварительной микроволновой автоклавной пробоподготовкой. Оптимизирован состав смеси для разложения образцов с учётом присутствия в них трудноразлагаемых и летучих компонентов и параметры вскрытия пробы в автоклаве. Предел обнаружения бора, железа (III), и хрома (III) в наплавочных материалах составляет ( $\text{мкг/дм}^3$ ): 200,0; 0,76 и 30,0;  $s_r$  - 0,003; 0,006 и 0,002, соответственно. Продолжительность анализа сокращается по сравнению со стандартными методиками в 6-13 раз. Методики апробированы при анализе

объектов металлургической промышленности и успешно применяются в лаборатории металлургического предприятия.

*На кафедре АХ МГУ совместно с ВИМС* разработаны методики фотометрического определения больших количеств железа, кобальта, никеля, меди, титана, хрома без разделения определяемых компонентов в сплавах с использованием ЭДТА. Методики проверены на ГСО состава и применены для анализа сталей, сплавов и концентратов. По метрологическим характеристикам методики не уступают рекомендуемым стандартами, но проще, экспресснее и основаны на использовании одного органического реагента – ЭДТА. Методики внедрены в практику химической лаборатории ВИМСа.

*В Иркутском ГУ* разработана экспрессная методика рентгенофлуоресцентного определения свободного глинозёма в электролите при получении первичного алюминия, что позволит оперативно контролировать динамику изменения содержания  $Al_2O_3$  в электролизной ванне (патент РФ № 2345354).

*В ИНЭОС РАН* разработаны методики одновременного определения нескольких элементов из одной навески методом экспресс-гравиметрии (ЭГ). Предложен вариант одновременного определения С, Н, Cl, S и золуобразующего элемента (Р) из одной навески с использованием «галоидной гильзы», основанный на количественном образовании в ходе сжигания при температуре «серебряной гильзы» –  $575^\circ\text{C}$  – двух аналитических форм – хлорида и сульфата серебра. Продолжены работы по определению С, Н, Со и В из одной навески. Кобальт является практически единственным элементом, который в условиях сжигания в трубке в токе кислорода при  $900-950^\circ\text{C}$  образует не индивидуальный, а смешанный оксид  $Co_3O_4$ , окрашенный в черный цвет. Эта же аналитическая форма кобальта используется и при его гравиметрическом определении в неорганических объектах. Однако, как показывает опыт работы лаборатории микроанализа ИНЭОС, ошибка определения кобальта при этом, как правило, превышает стандартные  $\pm 0,3-0,5\%$  абс. и может увеличиваться до  $0,7-0,8\%$ . По-видимому, это связано с частичным разложением  $Co_3O_4$  при  $900-950^\circ\text{C}$ . При высокой температуре развитая поверхность кварца способствует не только количественному удерживанию оксидов Со и В, но также их химическому взаимодействию. Исходя из веса

зольных остатков, впервые обнаружено количественное образование при температуре сжигания (920-930°C) CoO вместо традиционной аналитической формы кобальта Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Предложено сочетание автоматического CHN-анализа с экспресс-гравиметрическим определением В и Со из одной навески как наиболее рациональный вариант элементного анализа, предполагающий минимальное расходование образца. На основе установленной ранее возможности определения С, Н и золуобразующего элемента из одной навески в соединениях с невысоким содержанием фтора разработана методика определения С, Н, В, Со или С, Н, В, Fe из одной навески в клатрохелатных комплексах этих металлов, содержащих до 15 % F. Совместно с Институтом проблем химической физики РАН (Черноголовка) проведено исследование исходных, а также полученных в процессе электрохимического дефторирования фторсодержащих одностенных углеродных нанотрубок. Результатами элементного анализа подтверждена эффективность предложенного в ИПХФ РАН способа электрохимического удаления фтора (снижение концентрации фтора с 20 до 2 %).

**В НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины** показана возможность и оценены метрологические характеристики определения кристаллизационной воды в неорганических кристаллогидратах при помощи элементного анализатора EuroEA-3000 итальянской фирмы EuroVector, предназначенного для HCNS анализа органических соединений. Для проверки правильности проведено сравнение полученных результатов с результатами независимых титриметрического по К.Фишеру и гравиметрического методов. Точность определения при помощи элементного анализатора соизмерима с точностью титриметрического определения и составляет 5-8 %. Существенным преимуществом предлагаемого метода является использование миллиграммовых навесок, простота выполнения и быстрота (5-6 мин) анализа. Возможно одновременное определение сульфатной серы, входящей в состав анализируемого кристаллогидрата.

**В ИНХ СО РАН** проведена подготовка и поэтапное осуществление комплекса мероприятий по созданию аналитического обеспечения НИР в области гидридных материалов и композитов на их основе для водородной энергетики. На базе аргоновых перчаточных боксов созданы узлы по фасовке и подготовке проб к элементному анализу, для подготовки образцов к исследованию методами

термического анализа и масс-спектрометрии, колебательной спектроскопии и рентгеновской дифракции, а также методом термобарометрии. Разработан комплекс лабораторных методик по безопасному взятию проб, их предварительной химобработке и подготовке анализируемых объектов к инструментальному определению макро- и микросостава, методы определения содержания водорода в объектах (газовольюмометрия и термобарометрия). Для определения макросостава алюмогидридов натрия и лития и гидрида магния использованы пламенная фотометрия и атомно-абсорбционная спектрофотометрия (ААС). Для определения примесного состава гидридных материалов и порошкообразных Al и Mg применяли методы ААС (щелочные и щелочно-земельные металлы), атомно-эмиссионную спектрометрию (АЭС) с использованием техники МАЭС-регистрации, а также лазерную масс-спектрометрию. Контроль чистоты и количества выделяющегося при термоллизе гидридов  $H_2$  осуществляли в режиме *on-line* с применением квадрупольного масс-спектрометра Aeolous 300.

В силу отсутствия стандартных образцов гидридов класса ГСО или СО основным критерием приемлемой правильности результатов макроанализа гидридов легких металлов являлся метод материальных балансов. В качестве стандартов при отработке лабораторных методик определения вещественного и фазового состава исследуемых гидридных материалов были использованы: промышленный гидрид лития (ОАО НЗХК), реактивные гидриды  $LiAlH_4$ ,  $NaAlH_4$ ,  $MgH_2$ ,  $TiH_2$ , а также высокочистые порошки Mg and Al фирмы ABCR. Критерием правильности анализов на водород являлось соответствие результатов отдельных калибровочных графиков газовольюмометрии на образцах алюминия, магния и гидрида лития, а также сходимость с данными термогравиметрии образцов в гелии (дериватограф STA 409 Netzsch). Правильность результатов определения в образцах микрокомпонентов проверена сопоставлением элементопределений методами АЭС-МАЭС и лазерной масс-спектрометрии с использованием спектрометра ЭМАЛ.

Авторы работы обращают внимание на то, что в России отсутствуют СО состава гидридов легких металлов и до сих пор слабо представлены методы их диагностики, а также отсутствует промышленное производство реактивных гидридов.

*Совместно с кафедрой химии и технологии редких элементов Томского ПУ на основе предшествующих разработок ИНХ СО РАН, отработана укрупненно-лабораторная технология получения до 4 кг в месяц порошкообразного тетрафторобромата калия – основного реагента для проведения количественного окислительного фторидного разложения наиболее упорных природных и технологических материалов (включая черносланцевые руды), содержащих благородные металлы (от  $10^{-7}$  % до 100%) в любых их сочетаниях. Опытная партия этого реагента поставлена в ИНХ СО РАН, для выполнения НИР по геоанализу черных сланцев совместно с лабораторией геохимии благородных и редких элементов и экогеохимии ИГМ СО РАН. С 2010 г. при наличии заказов возможна организация в ТПУ опытного производства и поставки до 100 кг/год  $KBrF_4$  для обеспечения нужд специализированных геохимических и арбитражных лабораторий Сибирского региона.*

*На кафедре АХ МГАТХТ разрабатывается технология разделения ниобия и тантала экстракцией алифатическими спиртами. Челябинскому цинковому заводу выданы рекомендации по усовершенствованию экстракционного процесса получения индия высокой чистоты. Разработан экстракционный процесс разделения рения и молибдена, а также процесс очистки кислых производственных растворов от мышьяка, что позволяет существенно улучшить экологическую обстановку на предприятиях.*

### **Благородные металлы**

*В Омском ГУ совместно с Институтом проблем переработки углеводородов (ИППУ) СО РАН исследовали состояние платины и палладия в поверхностном слое нанесенных катализаторов методом электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) в зависимости от природы носителя, содержания нанесенного металла и способа последующей термообработки катализатора. Установлено, что существенные отличия спектров ЭСДО от спектров поглощения исходных растворов могут свидетельствовать о гидролизе исходных металлокомплексов, образовании полиядерных структур и, предположительно, - об изменении степени окисления нанесенного металла. Судя по спектрам ЭСДО, формы существования платины и палладия на поверхности  $\gamma-Al_2O_3/Cl$  и сульфатированного оксида*

циркония приблизительно соответствуют состоянию платины и палладия в пропиточных растворах. При нанесении тех же комплексов на поверхность  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и особенно нехлорированного  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  даже при комнатной температуре идет гидролиз металлокомплексов. Повышение температуры сушки усиливает гидролиз палладия. Переход к гидротермальному синтезу усиливает гидролиз платины и ведет к образованию полиядерных соединений обоих металлов. При высокотемпературной сушке катализаторов, включающих сульфатированный оксид циркония в качестве носителя, изменения спектров ЭСДО свидетельствуют о протекании окислительно-восстановительных процессов с участием нанесенного металла.

**В ИХТРЭМС КНЦ РАН** рассчитаны степени извлечения и коэффициенты межфазного распределения благородных металлов (БМ) в системах АКВАПАН – водный раствор при различных условиях. Для каждого металла построены зависимости степени извлечения  $R=f(\text{pH}_{\text{равн}})$  и коэффициента распределения  $K_d = f(\text{pH}_{\text{равн}})$ . На основании зависимостей  $K_d=f(\text{pH}_{\text{равн}})$  сделаны выводы о возможности десорбции и предложен состав десорбирующих растворов для извлечения Pt, Pd, Rh, Ru, Os, Ir, Au и Ag из фазы сорбента. Полученные результаты могут быть использованы для разработки методики выделения БМ с целью анализа реальных геологических и промышленных объектов.

**В ИНХ СО РАН с участием ИГМ СО РАН**, продолжены работы по созданию кандидата в стандартные образцы состава углеродсодержащих пород КСО-ЧС-П, содержащих Au, Ag и МПГ, на примере усредненного образца графитизированных рудных материалов Тургеневского месторождения, наработанного в ДВГИ ДВО РАН. Для адекватной характеристики состава КСО-ЧС-П применен комплекс независимых (взаимопроверяемых) схем анализа вещественного и фазового состава, обеспечивающих отсутствие значимых потерь при пробоподготовке и анализе и получение сходящихся данных по БМ в параллельных сериях определений. Главным и впервые достигнутым результатом НИР при подготовке КСО-ЧС-П, содержащих золото, серебро и МПГ, является получение хорошо сходящихся результатов определения благородных металлов. Наиболее приоритетной задачей на 2010-2011 гг. является доработка процедуры усреднения КСО-ЧС-П и последующей межлабораторной проверки и аттестации предлагаемых

методов и схем анализа таких объектов, гарантирующих отсутствие значимых потерь БМ на всех этапах анализа, с целью создания и официальной регистрации стандартного геохимического образца состава графитизированных пород Тургеневского месторождения КСО-ЧС-П.

Разработана и внедрена в практику ИНХ СО РАН и ИГМ СО РАН новая экспрессная схема гомогенизирующей пробоподготовки широкого спектра рудных, геохимических и технологических образцов, содержащих благородные металлы.

Подготовлен и введен в эксплуатацию лабораторный комплекс по подготовке и полной гомогенизации геохимических образцов. Показано, что гомогенизирующая механоактивация (МА) приводит к резкому изменению распределения частиц по размерам с доминированием фракции 2-12 мкм (95-98%), что недостижимо при использовании обычных процедур измельчения и истирания, применяемых в геохимических лабораториях (лучший типичный результат – 43-50% фракции < 40 мкм). Достигнутая после МА повышенная, по сравнению с традиционной, величина измельчения проб обеспечивает два важных преимущества – более глубокую гомогенизацию и более высокую реакционную способность (большую скорость разложения) при выполнении процедур вскрытия и пробоподготовки к химическому анализу.

На материалах золоторудных месторождений черносланцевой формации и образцах бурых углей проведена прямая проверка влияния процедуры окислительного обжига проб на воздухе (600-800 °С) на результаты определения платиноидов методом экстракционного атомно-абсорбционного анализа. Показано, что при обжиге любых С- и S-содержащих геохимических и технологических проб во всех без исключения случаях происходит потеря МПГ – от 70 до 100%.

***В аналитической лаборатории ИНХ СО РАН*** завершен цикл исследований по обоснованию методологического подхода к разработке комбинированных многоэлементных методик (ИСП-АЭС, ИСП-МС) определения всех платиновых металлов и золота на основе взаимосвязи между основными составляющими аналитического цикла. Подход включает:

- установление допустимых для инструментального метода анализа содержаний элементов, мешающих определению благородных металлов;

- кислотное разложение анализируемых проб в закрытых системах с получением раствора, близкого по составу и формам существования платиновых металлов к оптимальному для концентрирования;
- выбор экстракционной системы для группового извлечения платиновых металлов и золота, обеспечивающей снижение содержания мешающих элементов в экстракте до допустимых для инструментального анализа ;
- выбор реэкстракционной системы при необходимости анализа водных растворов.

Подход апробирован на разнообразном сырье и продуктах медно-никелевого производства от руды до концентратов ПМ, золотосодержащем сырье, включая черносланцевое и 12 стандартных образцах состава в диапазоне содержаний благородных металлов  $10^{-7} - 10^{-3}$  мас. %.

Методика включает кислотное разложение проб массой до 10г в автоклавах АТ-2(АНКОН-АТ); экстракционное концентрирование смесью п-алкиланилина с сульфидами нефти в о-ксилоле или закислительной фракции, обеспечивающее 10-20 –кратное концентрирование ПМ и Au с фактором очистки от мешающих элементов макроосновы  $10^6$ ; инструментальное определение ПМ и Au в экстрактах или реэкстрактах.

*Гохран России, ГИРЕДМЕТ, завод Красцветмет, МГАТХТ им. М.В. Ломоносова* продолжают работу над созданием новых национальных стандартов на методы анализа благородных металлов. В 2009 г. опубликован ГОСТ Р 53372-2009 Золото. Методы анализа». В настоящее время разработаны и проходят обсуждение проекты национальных стандартов:

- «Палладий. Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой»;
- «Палладий. Метод атомно-эмиссионного анализа с искровым возбуждением»;
- «Иридий. Родий. Рутений. Метод определения потери массы при прокаливании»;
- «Серебро Метод атомно-эмиссионного анализа с искровым возбуждением».

## **Природные и синтетические вещества, элементоорганические соединения, полимеры**

**Природные и синтетические вещества.** В лаборатории газовой хроматографии СПбГУ разработан хроматографический метод определения содержания основного компонента в органических жидкостях на уровне до 99.5 %, применимый к реактивам квалификации «Ч», «ХЧ», «Для хроматографии» и, в отдельных случаях, «ЧДА».

В ЦКП «Физико-химические методы анализа» при Волгоградском ГТУ продолжены исследования кинетики и механизма процессов поликонденсации в синтезе полиимидов и полиаминокислот (ПАК) калориметрическим методом. Отработаны методики исследования кинетики синтеза ПАК на основе диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот на микрокалориметре типа Кальве С 80 (SETARAM). Выявлены возможности использования этого прибора для исследования широкого круга термохимических реакций.

Проведено определение основности новых бициклических диаминов (перспективных мономеров для поликонденсации) потенциометрическим методом, позволяющее прогнозировать не только реакционную способность этих соединений, но и некоторые свойства получаемых на их основе полимеров.

В Казанской ГАСУ совместно с ИХФ РАН с использованием нелинейного проекционного моделирования разработана методика оптимизации составов гибридных связующих на основе полиизоцианатов и водных растворов силикатов натрия.

В НИИ БЖД республики Башкортостан метод ускоренной экстракции успешно применен для определения диоксинов в твердых и полутвердых образцах. Показано, что метод позволяет сократить время определения и повысить степень извлечения диоксинов по сравнению с методом Сокслета.

В институте технической химии УрО РАН (Пермь) изучен состав хвойного конденсата хромато-масс-спектрометрическим методом. Показано, что конденсат преимущественно состоит из терпенов и терпеноидов. Полученные результаты обосновывают поиск путей практического использования отходов производства при вакуумной сушке древесины.

**В НИОХ СО РАН** методом инструментальной гель-проникающей хроматографии на хроматографе Agilent 1200 со специализированной колонкой PLAquagelOH MIX разработана методика определения водорастворимых полимеров природного и синтетического происхождения. По разработанной методике проведено определение молекулярно-массового распределения углеводных фракций, выделенных из древесины лиственницы и пихты сибирской. Показано, что основным полимерным компонентом углеводного комплекса древесины лиственницы является арабиногалактан с Mw 14KDa, пихты сибирской – полимер с Mw 36KDa.

**В Воронежской ГТА** разработаны способы суммарного концентрирования нитрофенолов из водных растворов с применением гидрофильных полимеров поливинилпирролидона и поливинилкапролактама. При оптимальных условиях экстракции в экстракт переходят 95-96% нитрофенолов, коэффициент концентрирования более 100.

**В ИБХ им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН** установлено, что модифицирование поверхности кремния в рамках метода SALDI (surface-assisted laser desorption/ionization) полимерными покрытиями с различной гидрофобностью позволяет существенно увеличить интенсивность аналитических сигналов в масс-спектрах аналитов с одновременным снижением уровня шумов. Этот подход позволяет определять некоторые соединения, которые не дают аналитического сигнала с использованием немодифицированной поверхности кремния.

**На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ** разработаны методики спектрофотометрического определения п-ФДА в присутствии 5-ти кратного избытка о- или м-ФДА, а также при их совместном присутствии. Определение п-ФДА возможно в области концентраций  $2 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-5}$  М с погрешностью, не превышающей 1-6%. Методика апробирована на сточных водах лакокрасочной промышленности, а также при анализе красок для волос.

**В Казанском ГУ** электрод из стеклоуглерода, модифицированный цистамином и наноструктурными частицами золота, позволяет селективно определять дофамин ( $5 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-7}$  М), аскорбиновую и мочевую кислоты ( $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-7}$  М) вольтамперометрическим методом ( $s_r < 0,05$ ).

**В НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины** изучены перспективы использования кальций-гидридного метода в акваметрии функциональных материалов, поскольку в учебной литературе этот метод, наряду с титрованием по К.Фишеру, предлагается использовать в качестве арбитражного. На примере этилацетата показано, что при его влажности более 4,2 мг/мл данные газометрического определения и титрования по методу К.Фишера различаются незначимо. В области малых содержаний воды газометрический метод дает завышенные результаты, связанные с особенностью анализа, поэтому он не может быть использован как арбитражный. Выяснено, что указанный метод требует высокого мастерства оператора при обеспечении высокой герметизации системы, а также показано, что определяющую роль в получении правильных результатов играет качество препарата гидрида кальция, которое далеко не всегда бывает высоким. Сделан вывод о том, что кальций-гидридный метод из-за своей ненадежности и трудоемкости не может быть рекомендован для определения влажности функциональных материалов.

*Совместно с Харьковским политехническим университетом* изучен механизм влияния диметилсульфоксида, выступающего в роли модификатора, на оптические и физико-механические свойства меламино-формальдегидных полимеров. При помощи титриметрического по К.Фишеру определения воды в полимерах, полученных разными способами, установлено, что причиной недостаточно хороших оптических свойств меламино-формальдегидных полимеров является их микрогетерогенность в виде свильности из-за присутствия свободной воды, которая является побочным низкомолекулярным продуктом поликонденсационного синтеза.

**В Омском ГУ** исследована точность спектрофотометрического определения индивидуальных органических веществ с применением метода Фирордта (МФ), метода множественной линейной регрессии (МР) и метода проекции на латентные структуры (PLS). МФ метод дает достаточно точные результаты лишь для  $n=2-3$ , МР позволяет увеличить  $n$  до 4-5, метод PLS дает достаточно хорошие результаты при  $n=6-7$ . Предложен модифицированный вариант МР метода, позволяющий повысить точность определения в 5-6 раз. Однако наиболее широкие возможности анализа более сложных смесей с высокой точностью дает PLS метод. Полученные

закономерности положены в основу разработки ряда экспресс-методов анализа лекарственных препаратов и поливитаминных добавок.

**Элементный анализ.** В *ИНЭОС РАН* выполнен элементный анализ серии новых соединений, являющихся продуктами взаимодействия дигидротриосмийдекакарбонила  $H_2Os_3(CO)_{10}$  с триаллилборанами. Экспресс-гравиметрическое определение четырех элементов – С, Н, В и Os проводилось из одной навески по методике, включающей стадию вымораживания летучего  $OsO_4$  в ловушке при  $-80^\circ C$  в ходе сжигания пробы. Данные элементного анализа наряду с молекулярными и ЯМР-спектрами, а также рентгено-структурным анализом использовались для подтверждения чистоты выделенных продуктов в соответствии с брутто-формулой.

На разных приборах проведен автоматический анализ первых отечественных стандартных образцов состава (п-хлоранилида тетрафторпропионовой кислоты, и трифторметилморфолинотиадиазола. Показана целесообразность использования этих стандартов не только для калибровки автоматических анализаторов, но также для установления поправок при определении С и Н во фторорганических соединениях методом экспресс-гравиметрии, а также других аналитических методах. Наличие в лаборатории микроанализа трех автоматических анализаторов, отличающихся конструкционными особенностями, позволяет оптимизировать распределение образцов – как индивидуальных ЭОС, так и полимеров, поступающих на автоматический анализ, в соответствии с аналитическими возможностями используемых приборов

Проведена апробация нового двухлучевого спектрофотометра Varian Cary 100 для элементного анализа металлоорганических соединений и полимеров, синтезируемых в ИНЭОС. В настоящее время спектрофотометрическое определение В, Si, и Fe проводится с использованием нового прибора.

Расширена область использования разработанной ранее методики определения бора и фтора из одной навески после сжигания образца в колбе с кислородом по Шёнигеру. Проведен анализ различных типов фторсодержащих органических производных бора (алкил- и арилборные кислоты, борадаммантаны, и др.). Расширен круг анализируемых объектов, включая бор- и фторорганические соединения различного состава и строения, а также ионные жидкости с  $BF_4-$

анионом, отличающиеся достаточно высоким содержанием фтора. Проанализированы вещества с различным атомным соотношением бора и фтора (1:1 - 1:4) и успешно проведено определение бора и фтора из одной навески. Показаны преимущества использования новой методики, основанной на сжигании в колбе с кислородом, исключаяющей трудоемкую стадию высокотемпературного сплавления пробы со щелочью в никелевой бомбе при определении бора.

С целью установления атомных соотношений щелочной металл – переходный металл продолжены работы по определению щелочных металлов, в частности, калия в органометаллосилаксанах. Анализ проводили после минерализации образцов по Кьельдалю методом пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии на атомно-абсорбционном спектрометре ААС-1. Определены интервалы линейности калибровочных графиков при измерении зависимости интенсивностей эмиссии от концентрации лития, натрия и калия в пламени ацетилен-воздух.

Природные и синтетические органические вещества.

**В МИРЭА** разработаны новые методы анализа органических соединений азота, серы, фосфора и мышьяка. В основе методов лежит явление селективной ионизации указанных типов органических соединений на поверхности некоторых переходных металлов на воздухе при атмосферном давлении при температуре материала в интервале 350 – 450 °С. Разработаны материалы на основе микролегированных сплавов молибдена, характеризующиеся высокой эффективностью поверхностной ионизации органических соединений на основе азота, серы, фосфора и мышьяка в условиях воздуха атмосферного давления, высокой стабильностью поверхностно-ионизационных свойств и высокой долговечностью.

**В НИОХ СО РАН** с использованием специально подобранных методик классического и автоматического элементного анализа с необходимой точностью определен элементный состав – углерод, водород, азот, хлор, бром, титан, железо - комплексов переходных металлов, применяемых в постметаллоценовых каталитических системах, необходимых для полимеризации олефинов (полиэтилен, полипропилен и т.д.). Методом парофазной осмометрии на паровом осмометре KNAUER определены молекулярные массы синтезированных разнообразных

олигомерных лигандов, на основе которых синтезированы комплексы постметаллоценовых систем.

### **Биологические и медицинские объекты, фармацевтические препараты**

*В ИХФ РАН* проведены исследования в области быстрой оценки качества лекарственных субстанций методом ближней инфракрасной спектроскопии.

*На кафедре фармацевтической химии и клинической фармации Воронежской ГМА совместно с кафедрой химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета* проведено наукометрическое исследование аналитических методов контроля, рекомендованных Международной, Европейской и рядом национальных фармакопей, в том числе Фармакопеей РФ, сопоставлено современное состояние и соотношение различных химических и инструментальных методов, их востребованность в контроле фармацевтической продукции.

Разработана цветометрическая методика определения нитритов в моче с использованием реактива Грисса-Илошвая. Для построения градуировочной зависимости использована интенсивность красной компоненты в цветовой модели RGB. В качестве цифрового устройства, регистрирующего параметры цветности, использовали планшетный сканер со слайд-адаптером и стандартные кюветы для фотоколориметрии.

*На кафедре ОНХ Саратовского ГУ* хемометрический алгоритм MILCA использован для качественного и количественного определения жирорастворимых витаминов в сложных объектах (энергетические напитки, поливитаминные препараты) по спектрам поглощения в УФ области. Возможность применения данного подхода для анализа витаминов проиллюстрирована на примере модельных двух- и трех- компонентных смесей витаминов В<sub>6</sub>, В<sub>9</sub>, В<sub>12</sub>, С, А, D и E при разных значениях pH в различных органических растворителях. Погрешность определения витаминов не превышает 7% отн., а погрешность определения максимумов полос поглощения компонентов - до 1 нм. Возможно совместное определение жирорастворимых витаминов в одном аналитическом цикле. Предложенный алгоритм представляет собой мощный

инструмент для повышения производительности и надежности определения жирорастворимых и водорастворимых витаминов в различных объектах.

*На кафедре АХ Воронежской ГТА* разработаны новые методики экстракционно-спектрофотометрического определения витаминов группы В в фармацевтических препаратах.

*На кафедре ФАХ Томского ПУ* выбраны условия вольтамперометрического определения водорастворимых витаминов и флавоноидов в сложных многокомпонентных системах с использованием графитового электрода, покрытого пленкой арилдиазоний тозила.

*На кафедре химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета совместно с Электростальским политехническим институтом (филиалом Московского института стали и сплавов) и кафедрой фармацевтической химии и клинической фармации Воронежской государственной медицинской академии* разработана экстракционно-хроматографическая методика определения лекарственной формы синэстрола в масляных растворах. В качестве экстракционной системы использован изопропанол, водный раствор аммиака и сульфат аммония в качестве высаливателя.

*На кафедре АХ Воронежского ГУ* разработан и запатентован новый потенциометрический сенсор для определения аминокислот и лекарственных препаратов. Разработаны и запатентованы мультисенсорные системы для определения лизина, лидокаина и новокаина в растворах с неорганическими ионами.

*В Пятигорской фармакадемии* течение 2009 года научная работа проводилась по направлению «Разработка методов фармацевтического и токсикологического анализа». Разработана методика определения лизиноприла в таблетках с использованием обращенно-фазовой хроматографии и проект фармакопейной статьи предприятия (ФСП) на препарат «Лизиноприл-Органика таблетки 5,10 мг», а также методика анализа лизиноприла в биологических жидкостях с использованием метода капиллярного электрофореза. В области химико-токсикологического анализа лекарственных веществ предложены методики определения флупиртина, метопролола, кветиапина, кеторолака,

нифедипина, метамизола, нефопама, парацетамола, трамадола, пароксетина, ибупрофена, ламотриджина и сертралина с использованием ВЭЖХ, ГЖ-МС, УФ-спектрофотометрии. Объектами анализа были кровь и моча добровольцев. По результатам исследования разработана схема дифференциальной диагностики отравления некоторыми анальгетиками.

Методами хроматографии проведено изучение флавоноидного состава ряда растений семейства Brassicaceae – рапса посевного, клоповника широколистного, редьки обыкновенной, эфиромасличного состава таких растений, как лофант анисовый, шалфей мускатный, мята длиннолистная, чабер садовый и продолжено изучение химического состава черноголовника многобратственного, котовника крупноцветкового, манжетки тринадцатиллопастной. Многие из этих растений включены в зарубежные фармакопеи и в этой связи представляет интерес их изучение с целью возможного внедрения в медицинскую практику в нашей стране.

Разработана методика количественного определения фенилкарбоновых кислот в наземной части фарзии промежуточной методом планарной хроматографии с использованием компьютерной программы «Видеоденситометр Sorbfil».

Для изучения состава антиоксидантов в фармакологически активном сухом экстракте и мякоти тыквы обыкновенной использован метод ВЭЖХ. Впервые в объектах исследования определены галловая, изоферуловая, кофейная, цикоревая и коричная кислоты, а также кверцетин, апигенин. Предложена методика спектрофотометрического определения суммы производных коричной кислоты (в пересчете на кофейную кислоту). В нём определены следующие группы биологически активных веществ (БАВ): аминокислоты, полисахариды, водорастворимые полисахариды, пектиновые вещества, гемицеллюлоза А, гемицеллюлоза Б, макро и микроэлементы, аскорбиновая кислота, каротиноиды. Во фракциях полисахаридного комплекса тыквы обыкновенной осуществляли идентификацию моносахаридов методом восходящей бумажной хроматографии путём сравнения с достоверными образцами свидетелей: арабинозой, галактозой, глюкозой, ксилозой, рамнозой и уроновыми кислотами. В качестве подвижной фазы применяли систему растворителей: бутанол – уксусная кислота – вода (4:1:5). Во фракции ВРПС обнаружены глюкоза, во фракции ПВ – глюкоза, рамноза, во

фракции Гц А – галактоза, во фракции Гц Б – глюкоза, рамноза. Проведенный гравиметрический анализ четырех фракций полисахаридного комплекса тыквы обыкновенной указывает на преобладание пектиновых веществ и гемицеллюлозы А по отношению к другим фракциям полисахаридов в составе сухого экстракта. Проявляемая высокая антиоксидантная и СОД-протекторная активность сухого экстракта обусловлена содержанием в нем вышеназванных классов биологически активных веществ.

При изучении полифенольного состава Тута белого использована СВЧ-обработка растительного сырья, что сократило в 3-4 раза время экстракции и увеличило выход экстрактивных веществ на 9% по сравнению с традиционной экстракцией.

Разработан состав и предложены методики определения БАВ в новых лекарственных средствах: стоматологическом геле «Дентолипт», сиропе слабительного действия с экстрактами плодов гледичии обыкновенной, солодки, стоматологическом геле с чагой, гранул с экстрактом ивы. Разработаны методики для стандартизации качества разработанных препаратов: метоклопрамида в капсулах, камфоры в карандаше медицинском, бактерицида в шампуне и мази, дротаверина г/х и парацетамола в суппозиториях, анестезина в мази с бишофитом. Определены примеси субстанции пентоксифиллина. При выполнении исследований использованы УФ-спектрофотометрия, ТСХ, ВЭЖХ, капиллярный электрофорез и др. На примере цитрамона изучена возможность использования УФ спектрофотометрии для выявления фальсификации лекарственных средств.

Разработаны методики определения примесей тяжелых металлов в фармацевтических препаратах методом инверсионной вольтамперометрии.

Проведена стандартизация инулина, выделенного из клубней георгина простого. Разработаны методики количественного определения основного вещества (спектрофотометрия), а также связанной глюкозы (иодиметрически) после кислотного гидролиза инулина. Изучена комплексообразующая способность инулина по отношению к ионам тяжелых металлов. Связывание ионов свинца 1 граммом инулина составило 6,7%, эта сорбционная способность сохранялась как при замораживании до  $-18^{\circ}\text{C}$ , так и при термической обработке при  $+100^{\circ}\text{C}$ .

Изучались физико-химические свойства лечебно-профилактического шампуня с бетулином и липосомальным комплексом экстракта чаги. Оценивались изменения при хранении показателей: рН, консистенции, ионообразующей способности (методами физико-химического анализа).

Предложены качественные реакции для идентификации веществ, входящих в состав нового противоартрозного средства: глюкозамина сульфата, кальция аскорбата, марганца (II) цитрата. Для подтверждения подлинности метилсульфонилметана в средстве обосновано использование метода ГЖХ, а в экстракте коры ивы предложено идентифицировать основной компонент – салицин методом ТСХ. Разработана спектрофотометрическая методика количественного определения глюкозамина по продуктам деструкции с относительной погрешностью  $\pm 1,5\%$ . На новое противоартрозное средство получен патент, разработан проект ФСП и ТУ. Разработаны методики идентификации ингредиентов противоартрозного средства (саше) с глюкозамина гидрохлоридом и кальцием глюконатом при совместном присутствии.

Разработано комбинированное лекарственное средство «Энергодарин», содержащее экстракт левзеи, оротат калия, глицерофосфат кальция, сульфат глюкозамина. В дозе 450 мг/кг «Энергодарин» приводит к значительному повышению физической работоспособности (в 2,5 раза), стресспротективной активности и проявлению анаболического действия по сравнению с препаратами сравнения. Предложены качественные реакции для идентификации в данном средстве калия оротата, кальция глицерофосфата, глюкозамина сульфата. Методом ТСХ в экстракте левзеи идентифицируют основной компонент – экдистерон. Количественное определение калия оротата и глюкозамина сульфата проводят спектрофотометрически, кальция глицерофосфат – комплексонометрически. Методом ВЭЖХ с использованием внутреннего стандарта – парацетамола - определяют фитоэкдизоны экстракта левзеи. Определение калия оротата и кальция глицерофосфата при совместном присутствии в одной пробе возможно при использовании метода капиллярного электрофореза. Все методики валидны (специфичны, линейны, воспроизводимы и правильны). Предложена методика определения допустимых примесей, 5-ГМФ и родственных ему соединений методом мицеллярной электрокинетической капиллярной хроматографии (МЭКХ)

в субстанции глюкозамина сульфата и предлагаемом лекарственном средстве, методика специфична, линейна и воспроизводима. По результатам проведенных исследований разработан проект ФСП. Работа входит в состав федерального проекта: «Разработка инновационных ресурсосберегающих технологий и продуктов из нетрадиционных видов сырья». Разработанные методики качественного и количественного определения ингредиентов средства апробированы в Пятигорском Филиале ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии Ставропольского края» и в ГУП РО «Фармацевтический центр» г. Ростов-на-Дону. Методика определения примеси 5-ГМФ методом МЭКХ в субстанции глюкозамина сульфата и в предлагаемом средстве апробированы в лаборатории ООО «Люмэкс-Центрум».

*На кафедре АХ Дальневосточного ГУ* определены константы основности некоторых дитерпеновых алкалоидов, выделенных из растений *Aconitum kirinense*. Исследована возможность применения природных цеолитов для концентрирования антибиотиков цефалоспоринового ряда для последующего их анализа методом ВЭЖХ.

*В Липецком ГТУ* разработаны пьезокварцевые иммуносенсоры для определения антител к ДНК и С-реактивного протеина в биологических жидкостях. Показана возможность усиления сигнала пьезокварцевого иммуносенсора при определении антител к ДНК в сыворотке крови больных аутоиммунными заболеваниями (системная красная волчанка, ревматоидный артрит, гломерулонефрит), С-реактивного протеина, сульфаметазина с применением золотых наночастиц.

*На кафедре АХ МГУ* методом безреагентной ионной хроматографии определено содержание неорганических катионов (калия, натрия, магния и кальция) в моче больных мочекаменной болезнью, выбраны оптимальные условия градиентного элюирования для разделения смеси исследуемых ионов. Правильность результатов подтверждена сравнением с данными клинической лаборатории урологической клиники. Показано, что метод безреагентной ионной хроматографии может быть успешно применен для определения катионов в моче с целью диагностики камнеобразования и лечения рецидивного роста камней.

Разработанный лактатный биосенсор использован при исследовании пота и крови спортсменов в процессе теста «на отказ». Исследования цельной крови при помощи биосенсора оказались более достоверными, чем при использовании принятых в клинической практике стандартных процедур. Содержание лактата в крови и поте спортсменов хорошо коррелировали, что подтверждает применимость данного неинвазивного подхода для спортивной медицины.

Впервые в мире в 2009 году в практику допингового контроля ФГУП *"Антидопингового центра"* внедрен новейший аналитический метод, основанный на сочетании высокоэффективной жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии с орбитальной ионной ловушкой. Ранее метод использовался только для решения задач протеомики и метаболомики. Благодаря этому значительно расширен круг определяемых веществ и уменьшено число используемых в допинговом контроле процедур, показана возможность проведения ретроспективного анализа. Решение проблемы гашения ионизации матрицей благодаря применению усовершенствованного авторами способа фотоионизации при атмосферном давлении позволило сделать метод универсальным при исследовании биологических жидкостей. Высокая точность измерений масс (доли ppm) сделала возможным обнаружение несколько пикограмм ксенобиотиков в биологических жидкостях.

*В лаборатории ядерно-физических и масс-спектральных методов анализа ИПТМ РАН совместно с сотрудниками МРНЦ РАМН (г. Обнинск) с использованием методики атомно-эмиссионного и масс-спектрального с индуктивно связанной плазмой определения состава биоматериалов проведен анализ коллекции образцов костной ткани, полученных на аутопсиях практически здоровых женщин (n=38) и мужчин (n=46) в возрасте от 15 до 55 лет. Выявлены различия по некоторым элементам в зависимости от возраста и пола. Например, показано, что несмотря на то, что пробы отбирались в достаточно чистом районе проживания, содержание РЗЭ существенно повышается с увеличением возраста, а содержание урана не меняется.*

*В отделе диодной лазерной спектроскопии ИОФАН предложен метод скрининговой медицинской диагностики, основанный на измерении потока молекул, выделяющихся через кожу пациента. Создан лабораторный прототип*

прибора, измеряющего одновременно потоки аммиака и водяного пара. Проведено обследование контрольной группы из 13 испытуемых. Заключено соглашение с Российским государственным медицинским университетом по проведению клинической апробации метода и прототипа прибора.

*На кафедре ФАХ Томского ПУ* разработаны и метрологически аттестованы ИВА-методики определения в крови и биологических жидкостях (плазма крови, сыворотка крови, моча, слюна) цинка, кадмия, свинца и меди (1), селена (2) и йода (3).

*В лаборатории газовой хроматографии СПбГУ* выполнена серия экспериментов на реальных объектах и модельных системах (сыворотка крови, моча) методом ОФ ВЭЖХ и на модифицированных пластинах в режиме ВЭТСХ с денситометрическим детектированием с целью выявления условий, обеспечивающих одновременное определение природных стероидных гормонов, синтетических стероидных препаратов и противовоспалительных лекарств нестероидной природы.

*На кафедре АХ и ХЭ СГУ* разработаны методики экспрессного спектрофотометрического определения цефотаксима и цефтриаксона в жидкости ротовой полости практически здоровых лиц и больных с инфекционно-соматической патологией. Диапазоны определяемых содержаний – 6-30 мкг/мл, пределы обнаружения – 6 мкг/мл.

*Уральский ГЭУ.* Методом потенциометрии с использованием медиаторной системы проведено определение антиоксидантной активности (АОА) биологических объектов (кровь, эритроцитарная масса, плазма, сыворотка) и разработаны методики измерения АОА плазмы крови и эритроцитарной массы. Зафиксирована устойчивая корреляция между результатами определения АОА методами потенциометрии при 23<sup>0</sup>С и TAS (Randox) при 37<sup>0</sup>С. Это делает корректной оценку антиоксидантной активности крови и её фракций потенциометрическим методом при комнатной температуре и значительно упрощает процедуру анализа. С целью использования АОА биологических жидкостей в качестве диагностического параметра начаты исследования АОА фракций крови пациентов, имеющих различные патологии; (метаболический

синдром, сахарный диабет и т.д.), семенной жидкости пациентов с нарушениями репродуктивной функции, фолликулярной жидкости. Оценен вклад отдельных составляющих (гемоглобина, клеточной составляющей) в антиоксидантную активность цельной крови, предложена формула для расчета клеточной составляющей. Установлены диагностические критерии существующих патологий по АОА семенной жидкости, корреляционная взаимосвязь между АОА фолликулярной жидкости и сывороткой крови, взятой непосредственно перед оперативным вмешательством. Простота, экспрессность и отсутствие необходимости в дорогостоящих расходных материалах и оборудовании делают метод весьма перспективным.

**В НИОХ РАН** разработана методика определения триптофана и кинуренина методом высокоэффективной хроматографии со спектрофотометрическим и масс-селективным детектированием в хрусталике глаз крыс. С помощью разработанной методики исследованы хрусталики крыс линии Wistar и быстро стареющих крыс линии Oxys в возрасте от 1 дня до двух лет. На основании полученных спектрально-хроматографических характеристик показано, что максимальное содержание триптофана приходится на возраст от 1 до 10 дней (200-300мкг/г) для крыс линии Wistar и Oxys, кинуренина - на возраст 10-15 дней линии Wistar (~3мкг/г) и возраст 1-45 дней для линии Oxys (~1мкг/г).

Разработана методика определения на обращено-фазовом сорбенте с использованием ион-парных реагентов высокополярных водорастворимых дифосфоновых кислот, используемых для лечения и профилактики остеопороза и атеросклероза.

**В НПО «Химавтоматика», НТЦ «Хроматография»** создан Банк данных содержания антиоксидантов в пищевых продуктах, напитках, БАДах, лекарственных препаратах и экстрактах лекарственных трав. Объем базы данных – более 1000 наименований. Измерения выполнены на приборе «ЦветЯуза-01-АА» (зарегистрирован в Госреестре средств измерений) с использованием аттестованных методик для водо- и жирорастворимых проб. Данные банка могут быть использованы врачами-диетологами для назначения оптимальной антиоксидантной терапии, специалистами пищевой промышленности и людьми, заботящимися о своем здоровье.

**В ГЕОХИ РАН** совместно с биофаком МГУ проводятся исследования по накоплению V и Li в древнейших родах цианобактерий (*Spirulina Platensis* и *Spirulina Maxima*) и переводению этих элементов в органическую форму. Изучается влияние повышенных содержаний V и Li на элементный состав цианобактерий. Определение V проводится ЭТААС методом. Выбраны условия определения V в графитовой печи в интервале содержаний от 25 до 300 мкг/л. Определение Li проводится ААС методом в ацетилено-воздушном пламени. Минерализация проб цианобактерий проводится в смеси  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  под действием СВЧ-излучения (СВЧ-минерализатор Минотавр-1) и в аналитических автоклавах (АНКОН-АТ). Исследование элементного состава цианобактерий и его изменение при накоплении V и Li проводится на полихроматоре ICAP 9000.

**В ИГХ СО РАН** проведены работы по усовершенствованию методики количественного РФА материалов растительного и животного происхождения на спектрометре S4 Pioneer с целью применения её к исследованию элементного состава лекарственных растений и тканей рыб. Экспериментальные данные позволили оценить целесообразность перехода при расчётах и анализе к режиму использования относительных интенсивностей, выявить критичность материала объектов анализа к способам хранения и приготовления, оценить перспективность использования метода при масштабных экологических исследованиях.

Разработаны методические приёмы рентгенофлуоресцентного определения группы элементов в образцах бентосных организмов оз. Байкал. Оценена возможность использования стандартных образцов состава растений для градуировки методики определения отдельных элементов в образцах бентосных организмов.

**На кафедре АХ МГАТХТ** ведутся работы по проекту, посвященному сравнительному исследованию различных методов контроля процесса свертывания крови с целью создания отечественного домашнего тест-прибора для определения протромбинового времени (времени свертывания крови). Конец свертывания в тесте на протромбиновое время (ПВ) определяется оптическим методом, колориметрически или по флюоресценции, с помощью турбидиметрических измерений по рассеянию света, по осцилляциям магнитных частиц или по изменению вязкости. Все известные методики определения ПВ характеризуются

низким отношением сигнал/шум и, как результат, низкой точностью: неопределенность составляет 25-35%. Предложена новая электрохимическая методика определения ПВ, основанная на измерении электрической проводимости всей коагулирующей системы в целом. С помощью четырехэлектродной системы измеряется зависимость от времени некоторой эффективной проводимости коагулирующей плазмы или крови, которая более контрастно изменяется в процессе коагуляции, чем удельная электрическая проводимость. Методика включает внесение образца на рецепторное положение на субстрате («Ренампластин», ООО РЕНАМ) чтобы вызвать измеримое изменение удельной электрической проводимости образца, связанное с процессом коагуляции, измерение временной зависимости проводимости и цифровая обработка сигнала с использованием стандартной калибровки. Методика и приспособление для измерения ПВ позволяют осуществлять измерения с помощью портативного прибора ("Эксперт-002" system, ООО Эконикс-Эксперт,) и в принципе пригодны для домашнего использования. Устройство также件годно для измерения кинетики коагуляции для других аналитических задач, связанных с процессами коагуляции. Создана система измерения светорассеяния в ближнем ИК-диапазоне на базе отечественного прецизионного фотометра Эксперт-003, позволяющая исключить собственное поглощение порфириновых фрагментов крови. Другой важной разработкой является система с электромеханической обратной связью, позволяющая регистрировать изменения вязкости в малом объеме.

### **Пищевые продукты и корма**

*В Омском ГУ* разработаны экспрессные методики одновременного спектрофотометрического определения водорастворимых витаминов ( $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$ ,  $V_5$ ,  $V_6$ ,  $K_3$ ) в серийно выпускаемых пищевых добавках к кормам (премиксы). Методики основаны на применении хемометрических алгоритмов (PLS, метод множественной линейной регрессии) и не требуют разделения смесей витаминов. Предложенный способ построения упрощенных градуировочных моделей позволяет вдвое сократить количество градуировочных растворов без ухудшения точности анализа. Это ведет к сокращению продолжительности и снижению стоимости и трудозатрат на проведение единичного анализа.

Результаты, получаемые с применением разных методик, хорошо согласуются между собой, а также с результатами применения хроматографических методик (ВЭЖХ). Разработанные методики внедрены в практику анализа кормов для птицеводства.

*На кафедре ФАХ Томского ПУ* предложена инверсионно-вольтамперометрическая методика определения водорастворимого витамина В<sub>2</sub>(тиамина) в муке, хлебе и хлебобулочных изделиях. Время анализа не превышает 2-х часов. Воспроизводимость для концентраций витамина в диапазоне от 10 до 1300 мг/кг составляет 8 – 18 % отн., правильность определения не превышает 17 % отн. Разработаны и аттестованы методики вольтамперометрического определения иода и ртути в пищевых продуктах.

*На кафедре химии Саратовского ГАУ* изучено влияние 10 новых биологически активных веществ, производных пиридазинона, ионов свинца (+2) и цинка (+2), а также 38 их сочетаний на содержание белка, крахмала и амилазы в зерне овса. Показано, что предпосевная обработка семян овса производными пиридазинона обеспечивает получение экологически чистой продукции при возделывании овса на антропогенно-депрессивных территориях а также повышает содержание белка в зерне до 12%, крахмала до 22%, амилазы до 20%, при этом содержание ионов свинца (0,26-0,38 мг/кг) и цинка ( 25,64-26,68 мг/кг) в зерне находится на уровне долей ПДК.

*В Липецком ГТУ* разработана методика пробоподготовки мяса для определения остаточных концентраций антибиотиков. Показано, что максимальная степень извлечения аминогликозидов и пенициллинов достигается при экстрагировании препаратов фосфатным буфером при рН 7,2 и 6,8 соответственно, тетрациклинов - цитратно-солянокислым буфером, рН 6,0 при температуре 37 °С. Разработаны методики определения аминогликозидных антибиотиков и сульфаниламидов в мясе, молоке, яйцах с применением пьезокварцевого иммуносенсора, стрептомицина, канамицина и гентамицина методом поляризационного флуоресцентного иммуноанализа на уровне предельно допустимых концентраций.

*На кафедре АХ Дальневосточного ГУ* предложена методика определения антибиотика хлорамфеникола в пищевых продуктах с высоким содержанием жира с использованием твердофазной экстракции. Исследовано содержание хлорамфеникола в продуктах питания, приобретаемых в розничной сети г. Владивостока.

*На кафедре АХ Воронежской ГТА* разработан экстракционно-сорбционно-цветометрический способ определения ванилина в водных вытяжках из пищевых продуктов, основанный на экстракции ванилина из водно-солевого раствора гидрофильным полимером, проведение реакции азосочетания в концентрате с диазотированным пенополиуретаном на основе сложных эфиров, сканировании окрашенных чувствительных элементов и компьютерной обработке полученных данных. Разработан новый способ экстракционно-хроматографического определения красителей в напитках, соках, кисломолочных продуктах.

Разработан комплекс способов с применением статического анализатора газов «МАГ-8», в массив чувствительных элементов которого входят сенсоры с пленками краун-эфиров, анализа пищевых продуктов для установления природы ароматформирующих добавок, ранней порчи; оценки влияния добавок на суммарный аромат готового продукта; контроля изменения содержания влаги, ароматформирующих веществ в процессе сушки; определения содержания этилового спирта в отходящем воздухе из дрожжерастительного аппарата. Предложены способы экспрессной оценки по аромату качества кондитерских изделий (шоколадных, желеино-мармеладных, карамельных), определения ароматобразующих веществ истинного раствора молока.

Оценены физико-химические и микробиологические характеристики экстракта натурального подсластителя якона с применением пьезокварцевого микровзвешивания и искусственных нейронных сетей.

Новизна полученных результатов подтверждена материалами Роспатента, многие способы апробированы и внедрены в практику.

*Группой компаний «Люмэкс»* разработаны методики определения

- кадмия, мышьяка, ртути, свинца, хрома и олова в пробах пищевых продуктов, кормов и сырья методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической

атомизацией «МГА-915». Для разложения пробы предложена кислотная минерализация с использованием микроволнового способа нагрева;

- афлатоксина В<sub>1</sub> в пробах пищевых продуктов и продовольственного сырья, комбикормов, премиксов и сырья для их производства методом ВЭЖХ с использованием жидкостного хроматографа Люмахром и анализатора жидкости «Флюорат-02» в качестве флуориметрического детектора. Разработаны более экономичные и требующие меньше времени на пробоподготовку схемы анализа, распространяющиеся на все типы продуктов (в том числе такие сложные как чай, какао, растительные масла). Для контроля качества результатов измерений использованы международные стандартные образцы состава анализируемых объектов с аттестованными значениями массовой доли афлатоксина В<sub>1</sub>. Диапазон измерений при массе анализируемой навески пробы 5 г составляет 0,0002-0,05 мг/кг, для детского питания при массе анализируемой навески пробы 25 г – 0,00007-0,05 мг/кг;

- охратоксина А методом ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием с использованием жидкостного хроматографа «Люмахром» в пищевых продуктах и продовольственном сырье, БАД, комбикормах и сырье для их производства. Диапазон измерения при массе анализируемой навески пробы 5 г составляет 0,0025-1 мг/кг, что соответствует существующей в РФ нормативной базе. Методика может быть использована для анализа вин и виноматериалов, в этом случае диапазон измерений составляет от 0,0005 до 0,1 мг/дм<sup>3</sup>;

- хинина в безалкогольных и слабоалкогольных напитках методом капиллярного электрофореза. Предел обнаружения – 0,5 мг/л. Определению не мешают другие пищевые добавки, входящие в состав напитков в характерных для них концентрациях. Для одновременного определения консервантов, подсластителей, витаминов группы В, кофеина и хинина в напитках предложены условия, разработанные ранее для определения консервантов и подсластителей методом капиллярного электрофореза с использованием системы «Капель»;

- нарингина и гесперицина в соках методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель-105/105М». Методика рекомендована к применению контролирующими пищевыми лабораториями в целях выявления фальсификации цитрусовых соков;

- сахарозы, фруктозы и глюкозы в соковой и винодельческой продукции методом капиллярного электрофореза с косвенным УФ-детектированием с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель». Способ является экспрессным и высокоэкономичным, не требует стадии получения производных;

- кофеина и теобромина в чае, кофе и кофепродуктах, какао-бобах и какао-продуктах, а также БАД методами ВЭЖХ и капиллярного электрофореза. Диапазон измеряемых массовых долей кофеина и теобромина составляет 0,1-100 г/кг при массе анализируемой навески пробы 1 г. Определению кофеина и теобромина не мешают другие пищевые добавки (подсластители, консерванты, красители, витамины, глутамат натрия, ванилин) при содержании, характерном для указанных типов проб пищевых продуктов;

- синтетических (кормовых) аминокислот моногидрохлорида лизина, метионина, треонина, триптофана в пробах кормовых добавок. Методика предусматривает прямой анализ свободных форм перечисленных аминокислот, занимает не более 10 минут и рекомендована лабораториям АПК для контроля качества входящего сырья.

**В лаборатории газовой хроматографии СПбГУ** разработана методика определения кофеина в чае методом высокоэффективной тонкослойной хроматографии на пластинах «Сорбфил» ПТСХ-АФ-В-УФ с подвижной фазой метанол-этилацетат (1:3) и денситометрическим детектированием (254 нм) без проведения предварительной пробоподготовки. Показано, что селективное комплексообразования катехинов с катионами  $Fe^{3+}$  позволяет устранить их мешающее влияние при определении кофеина.

Разработан вариант микроэмульсионной электрокинетической хроматографии с обращенной полярностью при определении водо- и жирорастворимых витаминов в соках, напитках и биологических объектах. Исследованы возможности *on-line* концентрирования для группового определения витаминов, позволяющие снизить пределы обнаружения в 40-250 раз (*стэкинг* с усилением поля и динамический скачок рН для водорастворимых (В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, В<sub>3</sub>, В<sub>6</sub>, С) витаминов в режиме МЭЖХ, *свитинг* для жирорастворимых (А, D<sub>3</sub>, Е, К<sub>3</sub>) в МЭЭЖХ).

Разработана методика ВЭЖХ определения водо- и жирорастворимых витаминов в комбикормах, премиксах и БАДах с УФ-детектированием. Изучена

стабильность водорастворимых витаминов в средах с различными значениями рН. Установлено, что оптимальными для аскорбиновой кислоты и рибофлавина являются значения рН в интервале 2.5-3.0.

*На кафедре стандартизации, сертификации и аналитического контроля Кубанского ГТУ* разработана экспресс- методика инструментального определения общего содержания моносахаридов (глюкозы и фруктозы) в натуральных фруктовых соках с использованием алгоритма ранее предложенной аттестованной методики количественного химического анализа вин и виноматериалов на содержание массовой концентрации сахара рН-потенциометрическим методом. На основе модельных растворов исследованы характер влияния ряда неорганических растворителей на измеряемый аналитический сигнал, что позволило оптимизировать алгоритм аналитического определения.

*На кафедре АХ Воронежского ГУ* разработан способ деминерализации и раскисления молочной сыворотки, подобраны методы контроля и осуществлен авторский надзор за работой полупромышленной установки по обессоливанию как модельных, так и реальных растворов и методик контроля физико-химических характеристик (электропроводность молочной сыворотки и мембран, титруемая кислотность сыворотки по Тернеру, а также предельные плотности токов в электромембранных системах и т.д.) на предприятии ООО «Инновационное предприятие «Щёкиноазот».

*На кафедре АХ Кубанского ГУ* проводились работы по обоснованию возможности оценки качества пищевых продуктов по суммарному показателю – антиоксидантной активности (АОА). Разработан алгоритм изучения аддитивности аналитического сигнала в сложных смесях восстановителей органической природы и оценки систематической погрешности определяемого интегрального показателя – АОА. Алгоритм апробирован при определении АОА модельных смесей и реальных образцов с индикаторными системами на основе Fe(III)/Fe(II) методами спектрофотометрии и потенциометрии. Проведена аттестация методики определения АОА пищевых продуктов на основе растительного сырья с учетом ряда допущений.

*В Уральском ГЭУ* потенциометрическим методом определены антиоксидантные активности свежеприготовленных соков ягод, фруктов и овощей,

АОА фруктовых и овощных соков и нектаров промышленного производства, чая, спиртных напитков и пива. Установлены метрологические характеристики определения АОА продуктов питания. Показано, что потенциометрический метод с использованием медиаторной системы может быть с успехом применен для определения АОА широкого круга растительных или созданных на их основе объектов со сложной матрицей переменного состава.

**В НПО «Химавтоматика», НТЦ «Хроматография»** создан Банк данных содержания антиоксидантов в пищевых продуктах, напитках, БАДах, лекарственных препаратах и экстрактах лекарственных трав. Объем базы данных – более 1000 наименований. Измерения выполнены на приборе «ЦветЯуза-01-АА» (зарегистрирован в Госреестре средств измерений) с использованием аттестованных методик как для водо-, так и для жирорастворимых проб.

Разработан портативный прибор для экспрессного суммарного определения микотоксинов и ПАУ в пищевых продуктах и кормах. Разработана методика определения транс- и цис-ресверотролов в красных, розовых и белых винах. Для аналитического контроля производства биоэтанола из соломы (для определения суммы сахаров после ферментативного осахаривания целлюлозы и суммы лигнанов (продукты разложения лигнина) разработана аппаратура, включающая жидкостные хроматографы, газовый хроматограф и проточно-инжекционные системы, и методическое и программное обеспечение.

**Резюме.** *Анализ пищевых продуктов и кормов выполнялся по трем направлениям:*

– **Определение биологически активных (полезных) компонентов.** *Аминокислоты определяли с применением потенциометрического сенсора (кафедра АХ ВГУ), ВЭЖХ и капиллярного электрофореза (группа компаний «Люмэкс»). Витамины в хлебе и хлебобулочных изделиях определяют методами инверсионной вольтамперометрии (кафедра ФАХ Томского ПУ). При определении витаминов (Омский ГУ) и компонентов экстракта натурального подсластителя (ВГТА) применены хемотрические алгоритмы обработки аналитических сигналов (PLS, множественная линейная регрессия, нейронные сети)*

– **Определение токсичных** *(производные пиридазинов, аминокликозидов, пенициллинов, сульфаниламидов, афлатоксин В1, нарингин и*

*гесперидинсоли свинца, кадмия, ртути, хрома, олова) и нефункциональных компонентов (ванилин, синтетические красители, хинин) выполнялось с применением пьезокварцевого иммуносенсора (Липецкий ГТУ), хроматоцветометрически (ВГТА), методами капиллярного электрофореза, жидкостной хроматографии, атомно-абсорбционной спектроскопии, флуориметрии (группа компаний «Люмэкс»). Для концентрирования определяемых объектов применены методы жидкостно-жидкостной и твердофазной экстракции (кафедры АХ ДальГУ, ВГТА).*

*– Установление интегральных характеристик пищевых объектов анализа. Для определения антиоксидантной активности применены методы потенциометрии и спектрофотометрии (кафедра АХ КубГУ, Уральский ГЭУ). На кафедре АХ ВГТА разработан комплекс способов анализа по аромату шоколадных, желеино-мармеладных и карамельных изделий, молока с применением статического анализатора газов «МАГ-8»*

*Все научно-практические исследования выполнены впервые и соответствуют современному уровню развития методов анализа пищевых продуктов. Вместе с тем следует отметить фрагментарность исследований, отсутствие общих целей и подходов. Не представлены работы по исследованию генетически модифицированной продукции.*

## **Природный газ, нефть и нефтепродукты**

**ООО «Газпром ВНИИГАЗ».** Конденсат газовый нестабильный (КГН) является вторым по объему сырьевым продуктом газовой отрасли после природного газа. Определение химического состава проб КГН затруднено двумя основными обстоятельствами. Во-первых, это его сложный состав - углеводороды  $C_1$ - $C_{14}$  (до  $C_{40}$ ), азот, водород, гелий, диоксид углерода, метанол, сероводород, меркаптаны и другие серосодержащие соединения (ССС). Во-вторых, высокое давление проб КГН, достигающее при комнатной температуре 10 МПа. В 2007 году в ООО «ВНИИГАЗ» разработан метод анализа, в котором пробу КГН вводят в газовый хроматограф напрямую, без предварительного разгазирования. Данный метод существенно сокращает время анализа по сравнению с «классическими» подходами, однако он позволяет определять в пробах КГН только углеводороды,

азот и диоксид углерода. В 2009 году аналогичный метод разработан для определения в КГН сероводорода и других ССС. Высокие содержания сероводорода (до 30% масс.) определяют с помощью детектора по теплопроводности после разделения компонентов пробы на насадочной колонке (сорбент - Porapak Q). Меркаптаны и другие легко- и среднелетучие серосодержащие соединения определяют после их разделения на капиллярной колонке GC-GasPro с помощью пламенно-фотометрического детектора. Разработанный метод оформлен в виде Изменения № 1 СТО Газпром 5.5-2007.

Внедрение данного метода позволит существенно сократить время анализа проб серосодержащих КГН, повысить правильность определения в них ССС, снизить число операций с токсичными пробами в аналитических лабораториях.

***В лаборатории газовой хроматографии химического факультета СПбГУ*** разработан способ газохроматографического определения сероводорода и меркаптанов в нефти с пределом детектирования по  $H_2S$  0.5 ppm с пламенно-фотометрическим детектором. Показано, что присутствие кислорода приводит к занижению результатов из-за окисления исследуемых компонентов. Для учета эффекта «гашения пламени» использована схема с двумя детекторами.

***На кафедре ОНХ Саратовского ГУ*** метод независимых компонент MILCA (Mutual Information Least Dependent Component Analysis), основанный на поиске наименее зависимых компонент смесей на основе минимизации численных значений взаимной информации как меры зависимости сигналов, использован для анализа двух наиболее распространенных видов топлив – бензина и дизельного топлива в УФ области спектра. Проведено совместное качественное и количественное определение серосодержащих веществ – диметдисульфида, диметилсульфоксида и тиофена в дизельном топливе, а также ароматических соединений – бензола, толуола, о-ксилола, м-ксилола и п-ксилола в бензине. Несомненным преимуществом хемометрических методов обработки данных является их экспрессность, так как проведение определения не превышало 3 минут. Найденные методом MILCA концентрации совпадают с данными хроматографических измерений в пределах 5 отн. %.

***В лаборатории концентрирования ГЕОХИ РАН*** развито новое направление в исследовании состава сырой нефти, связанное с уникальной

возможностью использования метода жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой (ЖХСНФ) для выделения неорганических микропримесей из образцов природных углеводородов в небольшие объемы растворов кислот, удерживаемые во вращающейся спиральной колонке (ВСК) в качестве неподвижной фазы. Предложен не имеющий аналогов метод концентрирования микропримесей неорганических веществ из нефти, позволяющий определять ультраследовые концентрации неорганических микропримесей для идентификации места происхождения нефти и оптимизации способов её переработки.

Обзор международных стандартных методов определения содержания неорганических микропримесей в нефти и нефтепродуктах показал, что все эти методы предназначены для определения ограниченного круга элементов при их концентрации не менее 0,1 мг/кг и требуют дополнительных сложных процедур пробоподготовки. Методов прямого концентрирования микропримесей неорганических компонентов из нефти и нефтепродуктов не существует. Показано, что удерживание двухфазных систем природные углеводороды – растворы кислот в ВСК определяется физико-химическими свойствами природных углеводородов, а также гидродинамическими и конструкционными параметрами прибора. Использование ВСК позволяет проводить концентрирование неорганических микропримесей в малые объемы (до 10 мл) растворов различных кислот, удерживаемых в ВСК, при прокачивании различных объемов анализируемых природных углеводородов (от нескольких десятков миллилитров до литров в зависимости от содержания определяемых веществ и от предела обнаружения используемых методов детектирования). Детектирование определяемых веществ проводят методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Выбраны оптимальные условия концентрирования микропримесей металлов (в том числе редкоземельных элементов) при анализе нефтей Западносибирских месторождений. Полученные данные позволяют предложить использование ВСК в качестве инструмента пробоподготовки при анализе природных углеводородов.

**В РГУ нефти и газа** разработан экспресс-метод определения металлов в сложных водно-органических системах на основе биолюминесценции. В качестве биосенсора использован генно-инженерный штамм *Escherichia coli*, трансформированный плазмидой, содержащей lux-оперон CDABE из

люминесцентных морских бактерий *Photobacterium leiognathi* (биосенсор "Эколюм"). Интенсивность люминесценции регистрировали на люминометрах ЛКВ-1250 ("LKВ-Wallac" Финляндия) и БИОТОКС-10 (НЕРА, Россия) при 20<sup>0</sup>С. В качестве объектов исследования выбраны соединения Fe, Mn, Co. Компоненты органической среды – этанол, изопропанол, гексан, циклогексан, толуол, бензин. Количественный параметр оценки действия химических веществ на биосенсор – индекс токсичности. Изучено влияние различных концентраций данных соединений на сенсор в модельных системах "этанол-вода", "изопропанол-вода", "циклогексан-вода", "толуол-вода", "этанол-гексан-вода", "этанол-бензол-вода", "бензин-вода". Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования биолюминесцентного сенсора для аналитического определения металлов в многокомпонентных водно-органических системах, состоящих из нескольких органических компонентов, в частности, определения металлосодержащих добавок в товарных бензинах.

Разработана серия новых нетканых волокнистых материалов на основе полимеров, для использования в качестве сорбентов для эффективного сбора нефти и нефтепродуктов с твердых поверхностей и водных акваторий. Исследована сорбционная способность материалов по отношению к воде и нефтепродуктам в статических и динамических условиях. Рассмотрена возможность регенерации сорбентов. Разработанные сорбенты можно многократно использовать, извлекая нефть для дальнейшего использования, а сорбент применять повторно. Изучены структурные особенности полимерных материалов методом сканирующей электронной микроскопии: диаметр волокон, характер поверхности и пр. Выявлено наличие нанопор и наноразмерных структур ряда материалов. Исследованы модификации полимерных сорбирующих материалов на основе полипропилена фторирующими агентами с целью улучшения их свойств при избирательной сорбции нефти из воды (динамическая нефтеемкость). Статическая нефтеемкость разработанных материалов превышает 50 г/л.

**В Иркутском ГУ** предложены новые подходы к классификации нефтей и нефтепродуктов на основе данных фрагментного состава, полученных с использованием метода ЯМР. Методом спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C оптимизирована технология процесса гидроочистки смесей вакуумного дистиллята

и тяжелого газойля коксования, процессов получения масел, моторного и реактивного топлива. Изучено влияние модификаций катализаторов на фрагментный состав продуктов переработки тяжелых фракций углеводородов нефти и выявлены доминирующие процессы. Методом ЯМР  $^{17}\text{O}$  исследовано взаимодействие в системах «углеводородная фракция-вода» и «гуминовая кислота-вода», которое связано с конкурирующими процессами. Установлено, что структура водной матрицы и ее свойства зависят от характера и соотношения гидрофобно/гидрофильных фрагментов молекул органического вещества и его концентрации.

## **Объекты окружающей среды**

### **Природные, технологические и питьевые воды**

*В СПбГУ* разработана автоматизированная методика циклического инъекционного потенциометрического определения ионов аммония в водных средах, включающая последовательные стадии их газоэкстракционного выделения в форме аммиака и его жидкостной абсорбции в водную фазу. Диапазон определяемых концентраций от 5 до 2000 мкг/л при объеме пробы 1 мл и времени анализа 8 мин. Разработана методика циклического инъекционного фотометрического определения нитрит- и нитрат-ионов, предполагающая их последовательное определение по реакции образования окрашенного азосоединения после восстановления нитрат-ионов до нитрит-ионов на кадмиевом редукторе. Диапазоны определяемых концентраций нитрит- и нитрат-ионов 2 – 15 и 5 – 50 мг/л, соответственно, при объеме пробы 2 мл и времени анализа 14 мин.

*На кафедре АХ МГУ* разработаны комбинированные сорбционно-оптические методики определения меди, свинца и железа в природной воде и почвах с концентрированием на носителе силохром С-120, модифицированном 8-гидроксихинолином.

*В Удмуртском ГУ* проведено исследование влияния хлорид- и сульфат-ионов на результаты определения содержания ионов железа (III) и железа общего в модельных растворах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой в широком диапазоне концентраций ионов железа и анионов. Концентрации сульфат- и

хлорид-ионов варьировались в диапазоне от 10 до 700 мг/дм<sup>3</sup>. Полученные данные позволили установить влияние неорганических анионов в ходе определения низких концентраций Fe (III) и Fe<sub>общ</sub>, относительная погрешность которых превышает установленную в нормативном документе на методику выполнения измерений.

*В ИПЭЭ РАН* разработаны принципиальные основы методики хромато-масс-спектрометрического определения фенолов и хлорфенолов в воде с образованием производных с изопропилформиатом. *Совместно с ИБФМ им. Г.К.Скрябина РАН* разработан новый принцип определения изотопного состава полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов на следовом уровне методом ГХ-МСВР.

*На кафедре химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета совместно с Электростальским политехническим институтом (филиалом Московского института стали и сплавов)* разработана экстракционно-хроматографическая методика определения фенолов в водных растворах, в которой на стадии пробоподготовки выделение и концентрирование фенолов осуществляется методом холодной жидкостной экстракции ацетонитрилом при температурах 271-269 К (без образования фазы льда), а анализ - методом обращенно-фазовой ВЭЖХ, в котором используется азеотропная водно-ацетонитрильная подвижная фаза. В усовершенствованной методике аппаратурно упрощается и ускоряется пробоподготовка, уменьшается расход реактивов по сравнению с известными методиками.

*В Воронежской ГТА* оптимизированы условия перевода фенола из водной в насыщенную газовую фазу с последующим детектированием методом пьезокварцевого микровзвешивания. Предложенный прием позволяет определять содержание фенола в водах на уровне ПДК. Разработан комплекс способов с применением статического анализатора газов «МАГ-8» для установления природы постороннего запаха воды из водозаборных скважин.

*ВМСО, химический факультет МГУ.* Разработаны методики определения суммарной массовой концентрации н-алканов C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> в пробах морской воды методом ГХ-МС, эндопероксида профлавина ацетата в пробах природной и питьевой воды, методом ВЭЖХ-МС, N-нитрозодиметиламина в пробах природной воды.

**В НПО «Тайфун»** созданы методики определения полихлорированных борнатов, полихлорированных бифенилов в пробах природных вод.

**В Нижегородском ГУ** в рамках модели ион-парных взаимодействий установлена роль специфических эффектов гидратации анионов и катионов, влияющих на избирательность их сорбции. На основании выполненных исследований осуществлено прогнозирование факторов удерживания, позволяющее оптимизировать выбор поверхностно-привитых ионитов для анализа высокоминерализованных питьевых вод. Разработанные методики ионохроматографического определения 17 неорганических анионов и катионов ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $BrO_3^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) отличаются улучшенными характеристиками избирательности и точности. По сравнению с требованиями ГОСТ в 5 – 10 раз повышена верхняя граница определяемых концентраций. Без предварительной пробоподготовки возможно определение микропримесей в присутствии 200 - 2000 кратного избытка мешающих макрокомпонентов. Осуществлен экологический мониторинг 25 наименований бутилированных природных высоко-минерализованных питьевых вод.

Разработаны методики фотометрического определения малых количеств урана(VI), фосфора(V), мышьяка(V), щелочноземельных и редкоземельных элементов в водных растворах при совместном присутствии. Исследовано влияние кислотности среды, природы и избытка реагентов, температуры, ионный состав растворов на чувствительность фотометрического определения указанных элементов и установлены оптимальные условия проведения анализа. Изучены спектральные характеристики, установлен химизм процессов комплексообразования, определены константы образования окрашенных комплексов в растворе. Диапазон определяемых содержаний изученных веществ составляет  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  моль/л.

**В НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины** показано, что для получения наиболее правильных результатов кондуктометрического определения минерализации природной воды при переходе к привычным единицам концентрации (мг/л) следует использовать индивидуальные коэффициенты ( $k=0.4...1,0$ ), которые соответствуют водам, содержащим конкретные главные

ионы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) в доминирующих концентрациях, причем влияние анионов сказывается сильнее, чем катионов. Наличие доминирующих ионов предварительно полуколичественно устанавливается при помощи пробирочных тест-реакций. В таком варианте весь кондуктометрический анализ занимает 2-3 мин. Сравнение получаемых результатов с результатами кристаллизационного и традиционного гравиметрического определения удовлетворительно согласуются друг с другом.

**В ИИХ СО РАН** с помощью метода инверсионно-вольтамперометрического титрования разработаны экспрессные (время определения менее 10 мин), высокоточные (до 2%) методики определения кальция и магния в питьевой и природной воде. Совместно с ООО ПЭП «СИБЭКОПРИБОР» разработана и аттестована методика ИК-спектрофотометрического определения концентрации неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) в пробах питьевых, природных и сточных вод на основе экстракции и последующего разделения в трехфазной системе на концентратомере КН-2м.

**В Томском ПУ** разработана методика одновременного определения висмута (III), сурьмы (III) и меди (II) в диапазоне 0,0001–0,1 мг/дм<sup>3</sup> в природных и техногенных водах методом анодно-катодной вольтамперометрии (АКВА) без удаления кислорода с использованием электрода в виде ансамбля золотых микроэлектродов (МЭА) на композитной основе. Методика определения висмута (III) методом АКВА в природных водах внедрена УНПЦ «Вода» при Томском ПУ. Разработан способ и подана заявка на изобретение «Вольтамперометрический способ одновременного определения селена и йода». Разработана методика определения мышьяка (V) методом ИВ по аналитическому сигналу мышьяка (III).

Совместно с Томским ГУ разработана методика прямого вольтамперометрического определения (до 0,002 мг/л) хрома (VI) в водах с использованием электрода в виде ансамбля золотых микроэлектродов (МЭА) на композитной основе. Проведены исследования по отделению хрома (III) от (VI) путем сорбции на  $\text{SiO}_2$ .

**ГК «Люмэкс»** разработана экспресс-методика определения общей или растворенной ртути в сточных и технологических водах с содержанием ртути не менее 3 мкг/л с использованием атомно-абсорбционного спектрометра РА-915 с

пиролитической приставкой ПИРО-915. По сравнению с классическими вариантами определения ртути в водных объектах методом ААС, имеющих на этапе пробоподготовки стадию минерализации (от 2 до 8 часов в зависимости от условий минерализации), предложенное решение не требует подготовки образца.

Разработана и метрологически аттестована методика прямого определения бромид- и йодид-ионов в природных, питьевых и минеральных водах методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель-105М» с диапазонами измерений при длине волны 200 нм: бромид - от 0,05 до 100 мг/л, йодид - от 0,1 до 100 мг/л. Хлорид-ионы не мешают определению бромид-ионов при соотношении массовых концентраций 4000:1.

*В Кубанском ГУ* изучены поверхностные характеристики и структура ряда перспективных материалов на основе расщепленного графита для целей извлечения из различных типов вод органических загрязнителей различной природы. Удельная поверхность изученных материалов-сорбентов уменьшается в ряду УСВР>ТРГ>ПГ (с 63 до 22 м<sup>2</sup>/г), общим для них является гидрофобность и олеофильность поверхности. Оценена площадь поверхности воды, покрываемая монослоем частиц сорбента: при одинаковом расходе ТРГ и УСВР способны покрыть в 10 раз большую поверхность воды, чем НЕС или Новосорб. Изучены сорбционные процессы извлечения растворенных в воде органических веществ различной природы (бензол, толуол, метилэтилкетон, этилацетат, этанол) на углеродсодержащих сорбентах в статических условиях, рассчитаны константы скорости сорбции. Показано, что УСВР и ТРГ обладают значительно большей начальной скоростью сорбции по отношению к ароматическим углеводородам, превышающей скорость сорбции на активированных углях в 2–8 раз. Рассчитаны соответствующие константы, определена предельная статическая емкость сорбентов по отношению к органическим поллютантам различной природы.

Оценена емкость до проскока и полная динамическая емкость расщепленных графитов. Наилучшими сорбционными характеристиками обладает УСВР; пенографит и ТРГ уступают ей по показателю полной динамической емкости вдвое, а по емкости до проскока для всех бензинов в 4–8 раз. Отмечено, что время работы фильтрующего слоя до проскока уменьшается в ряду: УСВР>ТРГ>ПГ.

Показана возможность использования сорбентов на основе расщепленного графита для эффективного (количественного) извлечения из воды конденсированных полиароматических углеводородов на примере фенантрена, антрацена, монометилпроизводных антрацена и фенантрена, диметилпроизводных антрацена и фенантрена и триметилпроизводных антрацена и фенантрена до уровня предельно допустимых значений.

### **Воздух**

*В Центральной аэрологической обсерватории ИОФАН* разрабатывается измерительный комплекс самолета-лаборатории для высокоточного измерения содержания атмосферных примесей на основе диодной лазерной спектроскопии.

*В Воронежской ГТА* с применением статического анализатора газов «МАГ-8» разработаны способы определения загрязняющих веществ в воздухе бытовых помещений и установления природы постороннего запаха воды из водозаборных скважин.

### **Твердые объекты (почвы, донные отложения и др.)**

*В Томском ПУ* разработана методика определения цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, никеля, кобальта, железа, мышьяка, селена и ртути в почвах методом инверсионной вольтамперометрии. Подобраны оптимальные условия подготовки проб и проведена метрологическая аттестация методики в диапазонах содержания элементов от 0.01 мг/кг до 100,0 мг/кг.

*В ИПТМ РАН* разработаны методики атомно-эмиссионного и масс-спектрального с индуктивно связанной плазмой определения валового состава и кислоторастворимых форм образцов почв, грунтов и донных отложений. Методики позволяют определять до 62 элементов с пределами обнаружения от 1 мкг/г для распространенных элементов до 1 нг/г для РЗЭ, Cd, Tl, U. Методики прошли государственную метрологическую аттестацию и оформлены в виде отраслевых стандартов «Определение элементного состава почв, грунтов и донных отложений атомно-эмиссионным и масс-спектральным методами» и «Определение

элементного состава азотнокислых и ацетатно-аммонийных вытяжек из почв методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой».

**ГК «Люмэкс»** разработана методика определения приоритетных экотоксикантов – полиароматических углеводородов (ПАУ) – методом ВЭЖХ с использованием жидкостного хроматографа «Люмахром» в режиме изократического элюирования со спектрофлуориметрическим детектированием, сочетающая в себе экономичность анализа (не требуется дополнительного оборудования для реализации градиентного элюирования) и высокую селективность разделения. По методике определяется 13 из 15 флуоресцирующих приоритетных ПАУ. Для хроматографически неразделенных пар бенз(b)флуорантен/бенз(e)пирен и бенз(ghi)перилен/индено(1,2,3-cd)пирен реализована возможность спектрального подавления нецелевого ПАУ.

**В ИФХЭ РАН** разработан экспрессный метод контроля процесса детоксикации ПХБ загрязненных почв методом Фурье-ИК-спектроскопии диффузного отражения. ИК-спектры образцов почв исследовались в диапазоне 400-4000 см<sup>-1</sup> на Фурье-ИК-спектрометре Перкин-Элмер 2000 с использованием приставки диффузного отражения фирмы Харрик, модифицированной для изучения спектров специальных образцов. Для увеличения соотношения сигнал-шум проводилось накопление и усреднение спектров по 100, а в некоторых случаях по 200, сканированиям. Проводился контроль состава почв до и после обработки их солями аминокислот. Процесс превращения ПХБ контролировался по уменьшению интенсивности полосы поглощения валентных колебаний C-Cl.

**В Иркутском ГУ** разработана методика оценки физиологической активности гуминовых веществ без проведения трудоемких полевых испытаний, основанная на применении абсорбционной полярографии при подавлении максимума первого рода на волне кислорода. Предложены методические приемы оценки величины молекулярной массы (ММ) гуминовых веществ с применением этого метода. Полученные значения ММ подтверждены литературными данными с использованием других методов.

**В Самарском ГУ совместно с ИХФ РАН** разработан новый методический подход к анализу свалок бытовых и промышленных отходов, который позволяет

устанавливать их структуру и свойства. Проведено сравнение результатов кинетического и формально-математического моделирования.

### **Анализ объектов**

*Саратовским ГАУ* проведена скрининговая оценка природных вод в 3-х родниках, расположенных на территории «Агроцентра СГАУ», с использованием тест-систем, выпускаемых Владимирским ГУ на 16 катионов и анионов. Превышения ПДК не наблюдалось.

*ВНижегородском ГУ* осуществлен экологический мониторинг 25 наименований бутилированных природных высоко-минерализованных питьевых вод.

*В Дальневосточном ГУ* исследовано содержание полиароматических углеводородов и нонилфенолов в прибрежной акватории г. Владивостока, проводится мониторинг на содержание мышьяка и селена. Исследовано влияние кислотной химической модификации на ионогенные свойства природных цеолитов. Показана возможность концентрирования ионов мышьяка и селена из морской воды с применением сорбентов на основе природных цеолитов Приморского края.

*В Воронежском ГУ* проведен мониторинг природных вод нефтегазодобывающих участков Пуровского района Ямало-Ненецкого автономного округа на содержание минеральных и органических компонентов. Наличие органических веществ в исследуемых водах обусловлено как региональными естественно происходящими процессами, так и антропогенным загрязнением.

*Саратовский ГАУ.* В почвах Татищевского района Саратовской области определены основные показатели плодородия: спектрофотометрическим и пламенно-фотометрическим методами установлено содержание гумуса (2,4-5,7%), нитратного азота (9,6-28,0 мг/кг), подвижного фосфора (9,5-22,7 мг/кг), обменного калия (258-576 мг/кг). Проведено распределение площадей района по группам обеспеченности основными элементами питания. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией проведено скрининговое обследование

почв на наличие ионов тяжелых металлов. Установлено, что средневзвешенные содержания подвижных форм составляют: свинца 10,4-11,1 мг/кг, кадмия 0,33-0,38 мг/кг, цинка 0,65-0,71 мг/кг, никеля 25,6-29,0 мг/кг. Показано, что на данной территории можно возделывать любые сельхозкультуры с выборочным контролем качества и показателей безопасности.

**В ИИХ СО РАН** проведен анализ проб снега, отобранных на маршрутах подфакельных выбросов и метеопостах. Барнаула, Кемерово, Томска и Новосибирска. Показано, что все обследованные источники характеризуются высокими градиентами концентраций определяемых компонентов (анионы:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  и катионы: Al, As, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn) в снежном покрове. Совместно с ИВМиМГ СО РАН и Центром мониторинга ЗС УГМС построены поля химического загрязнения территорий, установлены корреляции между среднесуточными содержаниями NO, NO<sub>2</sub> в воздухе и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в снежном покрове.

**В НИОХ СО РАН** проведено обследование снегового покрова в крупных промышленных центрах Западной Сибири (гг. Новосибирск, Кемерово, Барнаул, Белоярск, Заринск, Томск) в зонах интенсивного техногенного загрязнения (автотранспорт, крупные ТЭЦ, предприятия химической и металлургической промышленности) на содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) для построения малопараметрических реконструкций полей химического загрязнения и оценки экологического состояния атмосферы воздуха крупнейших городов СФО. Методом хромато-масс-спектрометрии с использованием детектирования по индивидуальным характеристичным ионам определено содержание ПАУ в 118 образцах снега. Получены данные по хроматографическим профилям, содержанию и характеристичным отношениям 19 ПАУ, включая 8 канцерогенных. Содержание суммы ПАУ и бензпирена в снеге городов: 1.7 – 17045 и 0.04 – 190нг/л (г. Новосибирск), 660-4575 и 7.3 – 124нг/л (г. Белоярск), 500 – 17850 и 1.4 – 1060нг/л (г. Заринск), 1.2 – 2580 и 0.02 – 75.2нг/л (г. Кемерово), 350-810 и 2.0 – 10.3нг/л (г. Томск).

**Во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева** проведен анализ более 42 000 элементов определения в различных матрицах (грунт, вода и воздух). Работы проводились для ГУП "Минерал", Российского Геоэкологического Центра, ОАО "РусГидро", ООО

«Дирол-Кэтбери», ОАО «Силовые машины», ОАО "Красный химик", ООО "Полисан", ООО "Газпром Трансгаз Санкт-Петербург", фабрики «Ригли», фирм «Тойота-Моторс», «Форд», и др. предприятий и фирм.

### **Важнейшие результаты прикладных исследований**

*На кафедре АХ МГУ* показано, что в объектах окружающей среды при трансформации несимметричного диметилгидразина (НДМГ) в значительных количествах образуются стабильные продукты: 1-метил-1,2,4-триазол (МТ), диметилгуанидин (ДМГу), диметиламин (ДМА), диметилгидразид муравьиной кислоты (ДГМК). При этом ДГМК может ошибочно приниматься за НДМГ при использовании методов пробоподготовки, включающих обработку почв сильноокислыми или щелочными растворами. Выбраны оптимальные условия хромато-масс-спектрометрического определения ДГМК, МТ, ДМГу, ДМА и их экстракционного выделения из почв. Разработаны и метрологически аттестованы методики определения массовой доли указанных веществ в почвах.

*ЭАА «Экоаналитика»* разработаны и внесены в Государственный реестр стандартных образцов новые типы стандартных образцов раствора иона вольфрама, капролактама и общей жесткости.

*В ИХТРЭМС КНЦ РАН* разработанная ранее методика многоэлементного атомно-эмиссионного определения массовой концентрации алюминия, железа, кобальта, кадмия, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка после предварительного сорбционного концентрирования в проточном режиме аттестована во ВНИИМ им. Д.И.Менделеева. Минимальные определяемые концентрации - 0,1 мкг/л.

*Во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева* проведена аттестация 90 методик количественного химического анализа воздуха атмосферы и рабочей зоны, выбросов, природных и сточных вод, донных отложений, продуктов пищевой, химической, нефтехимической, газовой, металлургической промышленности. При аттестации методик использовалась эталонная аппаратура ВНИИМ и эталонные материалы, разработанные ВНИИМом.

**В ИИХ СО РАН** проведена оценка влияния физико-химических и биологических параметров пресных водоемов на эффективность седиментационных и биоаккумуляционных процессов выведения тяжелых металлов (Zn, Cu, Pb, Cd) из загрязненной воды. В натуральных экспериментах показано, что, в отличие от минеральных частиц, действие планктонных организмов в седиментационном выведении тяжелых металлов может усиливаться благодаря их способности к воспроизводству и более высокой биосорбции, чем сорбция металлов минеральными частицами. По сравнению с сорбцией и биосорбцией тяжелых металлов на минеральных и органических взвешях, биоаккумуляция металлов плавающими растениями, например, водным гиацинтом, наиболее эффективна.

**В Институте аналитического приборостроения** создан переносной масс-спектрометр для определения в режиме реального времени состава газов природного происхождения в местах их истечения. Прибор испытан на вулканах Камчатки. Полученные данные о составе отходящих газов позволили сделать выводы о глубинах их образования и об особенностях земной коры на разломах земной поверхности. Подход может быть использован для краткосрочных предсказаний землетрясений и извержений вулканов (Руководитель – д.ф.-м.н., профессор Галль Л.Н.).

### **Дистанционный анализ, взрывчатые вещества**

**В отделе диодной лазерной спектроскопии ИОФАН** впервые в мире реализована дистанционная (более 100 м) регистрации взрывчатых веществ по продуктам их естественного распада по регистрации спектров поглощения молекул методом ДЛС. Созданы ДЛС-приборы.

### **Другие объекты**

**На кафедре АХ СПбГУ** разработана автоматизированная методика фотометрического определения фосфора (от 5 до 26 %) в водорастворимых минеральных удобрениях при массе пробы 3 мг и времени одного анализа 5 мин.

*На кафедре аналитической химии МГАТХТ* на протяжении последних лет проводятся исследования коррозионной устойчивости гибких резиновых анодов, используемых для катодной защиты подземных трубопроводов различного назначения. Степень надежности трубопроводов во многом определяет стабильность обеспечения регионов России важнейшими топливно-энергетическими ресурсами. О протяженности магистральных трубопроводов говорят следующие цифры: 220000 км магистральных газопроводов, 190000 км нефтепроводов, 360000 км составляют теплосети, 380000 км водопроводные коллекторы. Подземные трубопроводы работают в специфических коррозионных условиях, что обуславливает необходимость противокоррозионной защиты. 45% всех аварий на трубопроводах происходят по причине коррозии. В настоящее время подземные металлические сооружения без средств электрохимической защиты в эксплуатацию не принимаются.

*В ИНХ СО РАН совместно с кафедрой химии и технологии редких элементов Томского ПУ* на основе предшествующих разработок ИНХ СО РАН отработана укрупненно-лабораторная технология получения до 4 кг в месяц порошкообразного тетрафторобромата калия – основного реагента для проведения количественного окислительного фторидного разложения наиболее упорных природных и технологических материалов (включая черносланцевые руды), содержащих благородные металлы (от  $10^{-7}$  % до 100%) в любых их сочетаниях. Опытная партия этого реагента 4 кг поставлена в ИНХ СО РАН для выполнения НИР по геоанализу черных сланцев совместно с лабораторией геохимии благородных и редких элементов и экогеохимии ИГМ СО РАН. С 2010 г. при наличии заказов возможна организация в ТПУ опытного производства и поставки до 100 кг/год  $KBrF_4$  для обеспечения нужд специализированных геохимических и арбитражных лабораторий Сибирского региона.

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

### Теоретические основы. Исследование равновесий. Новые реагенты.

*На кафедре АХ МГУ* в качестве сенсорных материалов предложено использовать пленки золь-гель материалов на основе оксида кремния двух типов: содержащие микровключения оксида титана и экстракты из плодов банана, содержащие полифенолоксидазу. Разработаны методики синтеза материалов и исследована кинетика и термодинамика гетерогенных реакций взаимодействия полифенолов (рутина, кверцетина, катехина, феруловой, кофейной и галловой кислот) и аскорбиновой кислоты с этими материалами. Установлена способность ионов титана(IV), включенных в матрицу золь-гель материалов, к комплексообразованию: материалы проявляют наибольшую чувствительность к галловой кислоте, рутину и кверцетину. Наибольшая активность включенной в золь-гель полифенолоксидазы обнаружена в отношении кофейной кислоты и катехина.

*В Удмуртском ГУ* изучены гомо- и гетеролигандные соединения кобальта (II) и никеля(II) с моноаминными комплексонами (иминодиуксусной, нитрилотриуксусной и гидроксиэтилиминодиуксусной кислотами) и дикарбоксилатами (щавелевой, малоновой и янтарной кислотами). Рассчитаны константы устойчивости комплексов. Предложена математическая модель для расчета равновесных концентраций частиц в поликомпонентных системах, содержащих полиядерные комплексы, комплексы со смешанными лигандами, а также протонированные и гидроксокомплексы.

*В Уральском ГУ* разработаны методики синтеза новых реагентов: 4-N-(2-карбоксиэтил)амино-5-карбоксиазобензол-4'-сульфоната натрия (I) и 2,4-N,N,N',N'-тетрабис(2-карбоксиэтил)диаминоазобензол-4'-сульфо кислоты (II). Из данных спектрофотометрических и потенциометрических исследований рассчитаны константы кислотной ионизации реагентов, установлен механизм кислотно-основного равновесия в водных растворах. Комплекс реагента (II) с медью имеет наиболее высокий молярный коэффициент поглощения ( $6879 \pm 50$  при 520 нм). Реагент может быть использован для спектрофотометрического определения средних содержаний меди.

*На кафедре АХ Кубанского ГУ* конденсацией пиколинового альдегида с тиосемикадбазидом синтезирован тиосемикарбазон пиколинового альдегида. Рассчитанные по результатам потенциометрического титрования значения  $pK_{прот}$  колеблются в пределах 3.3-3.8. Исследованы сорбционные свойства фильтров с иммобилизованным реагентом. Изучена кинетика взаимодействия диальдегидцеллюлозы с водным раствором тиосемикарбазида при соотношении альдегидных групп и реагента 1:1. Проведение реакции в данных условиях позволило получить материал, содержащий 1,5 ммоль/г тиосемикарбазонных групп, что соответствует полному превращению альдегидных групп.

### **Метрология и стандартизация анализа. Разработка стандартных образцов состава**

#### **Метрология и стандартизация.**

*Во ВНИИМ им. Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА* продолжились работы по выполнению государственного контракта «Создание метрологического комплекса и нормативно-методической базы для обеспечения единства измерений параметров углеродных наноструктурированных материалов и продукции наноиндустрии на их основе». Разработана методология получения стандартных образцов фуллеренов на основе метрологически обоснованной оценки химической чистоты. Определен перечень методик и разработаны их проекты: «Определение содержания полиароматических углеводородов в фуллеренах методом хромато-масс-спектрометрии»; «Определение содержания металлов в фуллеренах C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой»; «Спектрофотометрическое определение массовой доли фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> в растворах»; «Определение массовой доли основного вещества в образцах чистых фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> методом высокоэффективной жидкостной хроматографии – масс-спектрометрии»; «Определение параметров углеродных нанотрубок методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии»; «Определение параметров углеродных нанотрубок методами спектроскопии комбинационного рассеяния и масс-спектрометрии вторичных ионов». На основе комбинированного покрытия образцов чистого кремния мономолекулярным слоем из углеродных

нанотрубок и фуллеренов  $C_{60}$  разработана тестовая структура для градуировки сканирующих зондовых микроскопов.

Разработан метрологический комплекс для измерения параметров наночастиц в газовых технологических и аэродинамических средах в диапазоне размеров от 50 до 100 нм, который включает набор высокоточной аналитической аппаратуры на основе методов электростатического разделения частиц по размерам, конденсационного укрупнения частиц и оптической регистрации частиц и набор аттестованных методик измерения параметров аэрозольных наночастиц. Эталонный комплекс предназначен для воспроизведения и передачи размера единицы счетной концентрации наночастиц в газовой среде с наивысшей для существующего уровня техники точностью: диапазон счетной концентрации,  $дм^{-3}$  - от  $10^2$  до  $10^6$ ; диапазон размеров, нм - от 50 до 100. Комплекс обеспечивает испытание, поверку и калибровку анализаторов аэрозольных частиц в указанных выше диапазонах счетной концентрации и размеров частиц с относительной неопределенностью от 10 до 20 %.

Проведен анализ состояния метрологического обеспечения средств измерений, используемых в лечебно-профилактических учреждениях, и разработаны рекомендации по совершенствованию методов и средств поверки, выполняемой Государственными региональными центрами метрологии в Северо-Западном регионе. Разработаны предложения по оснащению поверочных служб региона рабочими эталонами и государственными стандартными образцами состава и свойств биологических сред.

Разработаны стандарты "Газ горючий природный. Определение серосодержащих компонентов хроматографическим методом"; "ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания этанола в газовых и жидких средах"; "ГСИ. Влагомеры нейтронные. Методика поверки"; "ГСИ. Кондуктометры жидкости лабораторные. Методика поверки"; "ГСИ. Хроматографы аналитические газовые лабораторные. Методика поверки"; "ГСИ. Поляриметры и сахариметры. Методика поверки"; "ГСИ. Колориметры фотоэлектрические лабораторные. Методика поверки"; "ГСИ. Рефрактометры интерференционные газоаналитические. Методика поверки"; "Гигрометры

пьезосорбционные. Методика поверки"; "ГСИ. Анализаторы жидкости кондуктометрические. Методика поверки".

Разработана рекомендация "Средства измерений для непрерывного контроля SO<sub>2</sub> в выбросах стационарных источников".

*На кафедре ФАХ Томского ПУ* разработаны и метрологически аттестованы «Методика определения легирующих (включая нано-) компонентов в полупроводниках вольтамперометрическим методом»; «Методика определения микро- и нано- компонентов в люминофорах вольтамперометрическим методом»; «Пищевые продукты и продовольственное сырье. Вольтамперометрический метод измерения массовой концентрации йода»; «Сахар. Инверсионно-вольтамперометрический метод определения массовой концентрации ртути»; «Почва. Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, никеля, кобальта, железа, мышьяка, селена и ртути методом инверсионной вольтамперометрии»; «Мука, хлеб и хлебобулочные изделия с добавками витаминно-минеральных смесей. Вольтамперометрический метод определения массовой концентрации витамина В<sub>2</sub>».

*В НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины* проведен критический анализ различных способов оценки пределов обнаружения и определения компонентов, описанных в литературе. Показано, что самым корректным способом оценки является экспериментальное нахождение реального содержания аналита по концентрационной зависимости относительного стандартного отклонения. В случае невозможности использования этого способа рекомендован вариант оценки предела определения по нижней точке градуировочного графика.

#### **Разработка стандартных образцов состава.**

*Во ВНИИМ им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА* утверждено 115 новых типов стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов(СО). 156 типов эталонных материалов зарегистрированы в качестве Государственных стандартных образцов (ГСО). Наиболее востребованные из них: СО массовой доли воды в нефтепродуктах, предназначенный для контроля определений методом кулонометрического титрования (метод Карла Фишера); СО счетной концентрации частиц в масле (МПМ), предназначенный для контроля чистоты рабочих

жидкостей гидравлических систем привода и управления машин; СО счетной концентрации частиц в воде МПВ (МПВ 5 и МПВ 20); интервал значений размеров частиц от 4 до 24 мкм. Интервал допускаемых аттестованных значений счетной концентрации частиц, от  $6 \cdot 10^3$  до  $8 \cdot 10^3$  см<sup>-3</sup>; границы относительной погрешности аттестованного значения (P=0,95):  $\pm 15$  % ; СО содержания микропримесей серы в нефтепродуктах с минимальным аттестованным значением массовой доли серы – 5 мг/кг., предназначенные для поверки и градуировки анализаторов, контроля точности определения серы в нефтепродуктах, выполняемых методами рентгенофлуоресцентной спектрометрии и ультрафиолетовой флуоресценции.

Для подтверждения статуса национальных эталонов под эгидой Консультативного комитета по количеству вещества (CCQM) Международного комитета мер и весов (CIPM) проведены следующие международные исследования – «Определение этанола в водной матрице»; «Определение ртути в воде»; «Определение свинца в припое без свинца, содержащем серебро и медь»; «Определение токсичных металлов в водорослях»; «Определение метилирования ДНК»; «Определение консервантов в пасте карри»; «Определение закиси азота в воздухе (320 нмоль/моль)»; «Определение дымовых газов NO, SO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> в азоте»; «Определение NO<sub>2</sub> в синтетическом воздухе»; «Определение компонентов в природном газе». Результаты исследований позволили увеличить число позиций измерительных и калибровочных возможностей высшей точности России в международной базе данных, представленных на сайте CIPM [www.bipm.org](http://www.bipm.org). Общее число измерительных и калибровочных возможностей высшей точности в области физико-химических измерений, зарегистрированных на основе результатов исследований ВНИИМ им. Д.И.Менделеева, составляет 236 позиций.

В рамках НИР «Теоретические и экспериментальные исследования методов аттестации чистоты препаратов ДНК с целью получения СО растворов ДНК с известной счетной концентрацией молекул для метрологического обеспечения биотехнологии, в том числе агrobiотехнологии, биофармацевтики и биомедицины» были проведены: анализ потребностей биотехнологической промышленности; разработка требований к биоаналитическим измерениям и системе их метрологического обеспечения; разработка и усовершенствование

методов выделения чистой ДНК, оценка пригодности методов для проведения количественного анализа образцов ДНК; оценка метрологических характеристик экспериментальной установки при идентификации различных образцов ДНК.

**В ИНЭОС РАН** на разных приборах проведен автоматический анализ первых отечественных стандартных образцов состава п-хлоранилида тетрафторпропионовой кислоты и трифторметилморфолинотиадиазола. Показана целесообразность использования этих стандартов не только для калибровки автоматических анализаторов, но также для установления поправок при определении С и Н во фторорганических соединениях методом экспресс-гравиметрии, а также другими аналитическими методами.

**На кафедре НАХ Удмуртского ГУ** созданы и метрологически аттестованы образцы для контроля (ОК), имитирующие сухие остатки природных вод, приближенные по составу к водам Удмуртской Республики. ОК предназначены для контроля погрешностей методик определения катионов и анионов в природных водах.

**В ИГХ СО РАН** создана коллекция из трех ГСО состава золы уноса различных типов бурых углей КАТЭКа и Азея. Образцы аттестованы и внесены в Государственный реестр РФ. ГСО «Образец мышечной ткани байкальского окуня БОк-2» признан как международный СО и внесён в Реестр СО КООМЕТ. Обновлена и дополнена информация о коллекции ГСО, разработанных в ИГХ СО РАН, на сайте <http://www.igc.irk.ru>. Результаты определения редких и рассеянных элементов, полученные с помощью ИСП-МС, позволили уточнить и дополнить аттестованные и рекомендованные содержания ряда элементов в десяти ГСО горных пород и осадков различного состава, выпущенных ранее.

**В ИНХ СО РАН** с участием ИГМ СО РАН продолжены подготовительные мероприятия по созданию кандидата в стандартные образцы состава углеродсодержащих пород КСО-ЧС-П, содержащих Au, Ag и МПГ на примере усредненного образца графитизированных рудных материалов Тургеневского месторождения, наработанного в ДВГИ ДВО РАН. Для адекватной характеристики состава образца применен комплекс независимых (взаимопроверяемых) схем анализа вещественного и фазового состава, обеспечивающих отсутствие значимых

потерь при пробоподготовке и анализе и получение сходящихся данных по благородным металлам в параллельных сериях определений. Особенностью использованных аналитических схем является определение золота, серебра и МПГ во всех продуктах процедур (растворах, нерастворимых остатках и растворах поглощения газовой фазы продуктов обжига), возникающих в рамках созданных в ИНХ СО РАН схем пробоподготовки на основе гомогенизирующей механоактивации и методов окислительного фторирования. Главным и впервые достигнутым результатом НИР при подготовке кандидата в стандартные образцы является получение хорошо сходящихся результатов по БМ при разбросе данных элементоопределений не более  $\pm 40$  %отн.

### **Хеометрика, математизация и автоматизация методов анализа**

*В Омском ГУ* продолжены теоретические исследования по модификации двух хеометрических алгоритмов – метода множественной линейной регрессии (МЛР) и метода проекции на латентные структуры (ПЛС), с целью их применения в спектрофотометрическом анализе смесей органических соединений при наложении их спектров поглощения. Модифицированные алгоритмы использовались для отдельного определения  $n$  соединений в модельных  $n$ -компонентных смесях при разных соотношениях концентраций (вплоть до 20-кратных количеств). Установлено, что при использовании метода ПЛС погрешности одновременного определения  $n$  компонентов смеси немонотонно снижаются по мере увеличения объема обучающей выборки ( $N$ ). Для минимизации погрешностей необходимо и достаточно использовать  $N = (2n+1)$  модельных смесей. Исследованы и сопоставлены разные способы формирования таких выборок. Лучшие результаты дает использование выборок, составленных с учетом номинального состава анализируемых смесей. В этом случае удается определять 6–7 аналитов с погрешностями, не превышающими 5% отн., даже при статистически значимой неаддитивности светопоглощения компонентов.

Несколько худшие результаты дает метод МЛР. При аддитивности светопоглощения он позволяет правильно определять 2-4 аналита в их модельных смесях. При увеличении числа компонентов до 6-7 или в случае неаддитивности

погрешности резко возрастают (20 % отн. и более). Для уменьшения погрешностей можно рассчитывать содержания разных аналитов, используя разные диапазоны длин волн. Предложен альтернативный способ повышения точности МЛР-анализа смесей – вычисление коэффициентов поглощения каждого из аналитов по спектрам смесей известного состава. В отличие от традиционного способа – по спектрам растворов индивидуальных веществ, – предложенный способ позволяет учесть взаимодействие растворенных компонентов между собой и другие факторы. Такой вариант метода МР позволяет анализировать и «неаддитивные» смеси, вплоть до 6-компонентных, оптимизация спектральных диапазонов не требуется. Однако погрешности анализа одних и тех же смесей с применением модифицированного метода МЛР несколько больше, чем при использовании ПЛС. На основе этих рекомендаций разработаны методики спектрофотометрического анализа объектов сложного состава (лекарственные препараты и витаминные пищевые добавки), содержащих до 6 определяемых компонентов.

В ходе совместных исследований с ООО «ВМК-Оптоэлектроника», нацеленных на автоматизацию и компьютеризацию атомно-эмиссионного анализа, разработан новый модуль для известного программного пакета «Атом 3.1», обеспечивающего функционирование серийно выпускаемых многоканальных спектральных анализаторов МАЭС-10. Новый модуль является системой компьютерной идентификации (СКИ) и позволяет немедленно после регистрации спектра пробы выявить наличие элементов, предварительно включенных в локальную базу данных (ЛБД). Поиск элементов проводится в автоматическом режиме, при этом вероятность ложных идентификаций («обнаружение» отсутствующих элементов из-за случайных межэталонных наложений) не превышает заданный пользователем уровень значимости нуль-гипотезы (обычно 0,05). Предложенный алгоритм обеспечивает одновременную компьютерную идентификацию 15 элементов по одному спектру. Установлено, что качество работы СКИ не ухудшается при расширении ЛБД за счет включения новых элементов. Расширение ЛБД за счет включения дополнительных аналитических линий (сверх необходимого минимума, составляющего 10-15 линий на один элемент) может повышать предел обнаружения, то есть нецелесообразно. Включение нового модуля не влияет на стандартные аналитические возможности

пакета программ «Атом 3.1.» (управление МАЭС-10, количественный спектральный анализ и т.п.), но в области качественного анализа проб сложного состава возможности пакета существенно расширяются. Разработанное программное обеспечение наиболее актуально при исследовании состава геологических образцов, при проведении криминалистической экспертизы, а также при использовании МАЭС-10 в учебном процессе.

*На кафедре ОНХ Саратовского ГУ* продолжены исследования в области безэталонного спектроскопического анализа с использованием хемометрических алгоритмов. Проведено сравнение различных алгоритмов декомпозиции спектральных кривых по точности идентификации и количественного определения веществ в сложных смесях. Используются традиционные методы автоматического разделения кривых (SIMPLISMA, MCR-ALS) и недавно предложенные алгоритмы, реализующие методы независимых компонент (MILCA, SNICA). Результаты проиллюстрированы на серии различных типов спектроскопических сигналов (UV-VIS, ИК, КР, флуоресценция). Методы независимых компонент во многих случаях превосходят хемометрические методы и, таким образом, представляют арсенал **высокоэффективных**, производительных и доступных алгоритмов для анализа разнообразных объектов, где другие методы анализа малопродуктивны или в принципе неприменимы.

*В ИГХ СО РАН* для сравнения вариантов химической подготовки разнообразных по составу геохимических проб к атомно-абсорбционному анализу сформированы и обоснованы статистические оценки качества результатов и критерии их сравнения, что позволило разработать оптимальные варианты пробоподготовки и определения одного или группы аналитов в однотипных по составу объектах. Это позволило усовершенствовать методики определения более 20 элементов и сформировать банк рациональных схем элементного анализа, построенных из оптимизированных методических приемов. Применение разработанных схем было положено в основу шести методик атомно-абсорбционного анализа, используемых в практике Аналитического отдела ИГХ СО РАН, что привело к снижению (примерно на 20-40 %) затрат времени на пробоподготовку и определение концентраций, а также улучшению точности результатов анализа.

*На кафедре АХ Воронежской ГТА* разработаны математические алгоритмы накопления, обработки, интегрирования откликов массива сенсоров при анализе газовых сред.

### **Иные вопросы**

В условиях рыночной экономики необходима оценка экономической эффективности деятельности аналитических лабораторий – структурных подразделений предприятий, технологические процессы которых основаны на использовании и изготовлении разнообразных материалов. *В Уральском государственном лесотехническом университете* с учетом основных требований, предъявляемых к лаборатории, рассмотрены ситуации, в которых осуществляется ее деятельность, начиная от сравнительно простых до наиболее сложной, когда необходимо оптимизировать систему, входными параметрами которой являются: поле допуска на содержание компонента, распределение его содержаний в множестве партий, точность результатов анализов, вероятность ошибочных заключений о сортности (годности) продукции. Применительно к каждой из указанных ситуаций обсуждены экономические последствия той или иной полноты выполнения требований. Отмечено, что, в отличие от калькуляции затрат на деятельность лаборатории, оценка ее экономической эффективности требует профессионального анализа причинно-следственных связей между характеристиками деятельности лаборатории и экономическими показателями работы предприятия в целом.

## **В 2009 Г. ЗАЩИЩЕНЫ ДОКТОРСКИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Сысов В.В. «Мультисенсорные системы распознавания газов на основе металло-оксидных тонких пленок и наноструктур» (Саратовский ГТУ)

Шайдарова Лариса Геннадиевна «Модифицированные электроды с каталитическими свойствами в органической вольтамперометрии» (Казанский ГУ)

Русанова Татьяна Юрьевна «Нано- и супрамолекулярные системы в оптических, пьезоэлектрических сенсорах и тест-методах анализа» (Саратовский ГУ)

Платонов Игорь Артемьевич «Новые инструментальные и методические решения в технике газохроматографического анализа» (Санкт-Петербургский ГУ)

Доронин Сергей Юрьевич «Реакции конденсации в супрамолекулярных самоорганизующихся средах на основе ионных ПАВ: закономерности, прогнозы, применение в анализе» (Саратовский ГУ)

Севастьянов Вячеслав Сергеевич «Новые подходы и средства для масс-спектрометрического определения содержания и изотопных отношений легких элементов (H, C, N, O) в технологических и природных объектах» (ГЕОХИ РАН)

Шуваева Ольга Васильевна «Определение химических форм мышьяка и ртути в объектах окружающей среды» (ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН)

Заякина Светлана Борисовна «Двухструйный дуговой плазмотрон в атомно-эмиссионном анализе геологических проб в дисперсных технологических материалах» (Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН)

## НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ СОВЕТА

В 2009 г.

*В Бюро совета.* 20 января 2009 г состоялось очередное заседание бюро совета, на котором были подведены итоги научно-организационной работы совета за 2008 г., рассмотрены планы мероприятий на 2009 и 2010 гг., утверждены оргкомитеты некоторых будущих конференций, подведены итоги конкурса на премии совета за 2008 г., утверждены представители совета в Европейской ассоциации химических и молекулярных наук (EuCheMS). Обсуждались предложения по созданию логотипа совета. Члены бюро были проинформированы о подготовке книг серии «Проблемы аналитической химии», о книге «Научный совет РАН по аналитической химии», о новой Программе фундаментальных исследований Президиума РАН «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов».

Бюро совета обсудило и утвердило «Памятку организаторам конференций», составленную академиком Ю.А. Золотовым. Текст документа прилагается.

«Предложения о проведении конференции (симпозиума, форума и т.д.) делают члены бюро совета, председатели комиссий и руководители отделений совета.

После поступления предложения о проведении конференции бюро совета утверждает председателя оргкомитета, место и дату проведения. Затем председатель оргкомитета представляет в бюро на утверждение состав оргкомитета. Председатель вместе с оргкомитетом берет на себя обязанность организовать и провести конференцию, решить финансовые вопросы, а после проведения мероприятия представить в двухнедельный срок в бюро краткий отчет (1 стр.), а в течение месяца – в редакцию «Журнала аналитической химии» статью – хронику о проведенной конференции (не более 5 стр.).

По окончании конференции в течение двух месяцев в совет должны быть представлены сведения о ее участниках (Ф.И.О. полностью, место работы, тел./факс, адрес почтовый и электронный).

Установить, что название «Международная» присваивается конференциям с относительно большим числом иностранных участников (не менее 10 – 15 %), и проводимых, как правило, на английском языке. Исключением могут быть

конференции, организуемые специально для участников из стран ближнего зарубежья с относительно большим числом участников из этих стран; в этом случае конференции могут проводиться на русском языке. Двухязычный вариант проведения конференции возможен при организации синхронного перевода.»

Лауреатами конкурса совета за 2008 г. стали д.х.н., профессор, заведующий кафедрой радиохимии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета Юрий Георгиевич Власов, премированный за работы в области создания химических сенсоров, и к.х.н., сотрудник НПО «Квант» Николай Петрович Ильин - за создание и развитие электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа. Молодежные премии присуждены к.х.н., сотруднику кафедры аналитической химии химического факультета Санкт-Петербургского университета Андрею Васильевичу Булатову за цикл работ «Циклический инъекционный анализ жидких и газообразных сред» и к.х.н., начальнику отдела жидкостной хроматографии НПО «Химавтоматика» Александру Яковлевичу Яшину за работы в области ионной и жидкостной хроматографии с амперометрическим детектированием.

В 2003 г. совет принят в члены Федерации европейских химических обществ (в дальнейшем Европейская ассоциация химических и молекулярных наук EuChemS). Российскими членами этой организации являются ИСХ РАН и Всероссийское химическое общество им. Д.И. Менделеева. Представители совета в EuChemS – академик Ю.А. Золотов - председатель (президент) совета, д.х.н. Т.Н. Шеховцова (в центральном органе), чл-корр. РАН Б.Я. Спиваков (в Отделении аналитической химии), д.т.н. А.Г. Ревенко (в Рабочей группе по сохранению культурного наследия), д.х.н. Г.А. Цирлина (в Отделении электрохимии). На этом заседании бюро были утверждены три последних представителя.

В 2008 г. Программа фундаментальных исследований по аналитической химии ОХНМ РАН «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов» переведена в разряд программ Президиума РАН. Увеличилось финансирование, увеличилось число поддержанных проектов.

Члены бюро в качестве дополнительного материала получили статью Ю.А. Золотова

«Доктора наук – аналитики. Пополнение последних лет». Просьба сообщать в совет сведения о защищенных докторских диссертациях.

Утвержден логотип совета.



Просьба использовать этот логотип в материалах, относящихся к совету.

### **Всероссийские конференции 2009г.**

**27 сентября – 3 октября 2009 г.**, Краснодар – Туапсе: 3-я Всероссийская конференция с международным участием «**Аналитика России**» (РАН, ФА по образованию РФ, НСАХ, ИОНХ, ГЕОХИ, МГУ, Кубанский ГУ), 375 участников.

**28 сентября 2009 г.**, Краснодар-Туапсе: **33 Годи́чная сессия НСАХ РАН** в рамках конференции «Аналитика России» (НСАХ РАН).

**22 апреля 2009 г.**, Москва, МВЦ «Крокус-Экспо: Семинар «**Масс-спектрометрия**» в рамках 7-й Международной выставки аналитического оборудования «А-TESTех'2009» (ЗАО «МВК Сокольники», НСАХ РАН, ВМСО)

**18 – 22 мая 2009 г.**, Москва: 3-я Всероссийская конференция с международным участием «**Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы (Четвертый съезд ВМСО)**» ( ВМСО, РАН, НСАХ, ИНХС РАН, Химический факультет МГУ), 250 участников.

**21 – 27 июня 2009 г.**, Йошкар-Ола: 7-я Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «**Экоаналитика-2009**» (Общественный совет при Федеральной службе по надзору в сфере природопользования РФ, НСАХ РАН, ЭАА «Экоаналитика», ФА по образованию РФ, ИОНХ РАН, Марийский ГУ), 140 участников.

**1 – 4 декабря 2009 г.**, Москва, химфак МГУ: 1-я Всероссийская конференция «**Современные методы химико-аналитического контроля фармацевтической продукции**» (ЭАА «Экоаналитика», Химический факультет МГУ, Компания «Инфохим-груп»), 100 участников.

**4 – 7 августа 2009 г.**, Новосибирск: X симпозиум «**Применение анализаторов МАЭС в промышленности**» (ВМК «Оптоэлектроника», ИНХ СО РАН, СО НСАХ РАН).

**11 – 16 октября 2009 г.**, Новосибирск: 1-я Всероссийская научная конференция «**Методы исследования состава и структуры функциональных материалов**» (ИК им. Г.К. Борескова СО РАН, СО НСАХ РАН, Научный совет по физико-химическим основам полупроводникового материаловедения РАН), 230 участников.

### **Отчеты о конференциях**

#### **III Всероссийская конференция по аналитической химии «Аналитика России»**

(27 сентября – 3 октября 2009 г, пос. Агой Туапсинского р-на)

З.А. Темердашев

С 27 сентября по 3 октября 2009 г. в г. Туапсе (Санаторий «Автотранспортник России») проходила III Всероссийская конференция по аналитической химии с международным участием «Аналитика России», приуроченная к 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева. Конференция была организована Российской академией наук, Федеральным агентством по образованию Российской федерации, Научным советом РАН по аналитической химии, Институтом геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Институтом общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Московским и Кубанским государственными университетами. В конференции участвовали 375 специалистов из более чем 40 городов России, в том числе 103 молодых ученых, представлявших 62 вуза, 20 институтов РАН, 17 отраслевых научно-исследовательских институтов. Были представлены также экспозиции фирм – производителей и поставщиков аналитического оборудования. Кроме того, в работе конференции участвовали представители стран дальнего и ближнего зарубежья: Германии, Японии, Израиля, Сирии, Латвии, Узбекистана и Украины. На конференцию приехали представительные делегации с Дальнего Востока

(Владивосток), Урала (Екатеринбурга), из Сибири (Новосибирска, Омска, Томска, Иркутска) и других регионов России.

В программе конференции были представлены 10 пленарных и 50 секционных докладов, сделано свыше 450 стендовых сообщений. Обсуждали широкий круг вопросов аналитической химии, в том числе по следующим направлениям: анализ объектов окружающей среды, биологических объектов, пищевой, сельскохозяйственной продукции и фармпрепаратов, аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез, спектроскопические методы анализа, разделение и концентрирование, электрохимические методы анализа, организованные среды, тест-методы и сенсоры, аналитические приборы, метрология и хемометрика. Пленарные доклады: Ю.А.Золотов «Д.И.Менделеев: к 175-летию со дня рождения», И.Кусельман «Международная организация по единству измерений в аналитической химии (СИТАС) и ее научные проекты», М.Н.Филиппов «Современный рентгеноспектральный анализ. Состояние и перспективы развития», Л.Н.Галль «Итоги и перспективы развития масс-спектрометрии», П.С.Федотов, В.М.Шкинев, Н.Г.Ванифатова и Б.Я.Спиваков «Методы фракционирования и анализа нано- и микрочастиц в жидких средах», К.Н.Михельсон «Есть ли революция в прямой потенциометрии?», К.В.Григорович «Современные методы анализа металлических и порошковых материалов», Т.Н.Шеховцова «Преподавание аналитической химии в российских университетах – состояние и перспективы», А.П.Новиков «Радиохимический анализ объектов окружающей среды», В.М.Грузнов, М.Н. Балдин и Б.Г.Титов «Обнаружение взрывчатых веществ в полевых условиях». Проведено отдельное заседание «Новые достижения фирм – производителей аналитических приборов», на котором были заслушаны доклады ведущих производителей аналитических приборов или их официальных представителей в России.

В рамках конференции проведена 33-я годовичная сессия Научного совета РАН по аналитической химии. Отчет о научных достижениях в области аналитической химии в 2008 году сделал В.П.Колотов. На сессии также были заслушаны доклады Л.Н.Москвина (О 3-ей Всероссийской конференции «Аналитические приборы») и Ю.А.Золотова (О некоторых вопросах терминологии аналитической химии). Были вручены дипломы лауреатам премии совета Ю.Г.

Власову (СПбГУ) и Н.П.Ильину (НПО «Квант»), а также молодым специалистам А.В. Булатову (СПбГУ) и А.Я.Яшину (НПО «Химавтоматика»).

По инициативе представителей РФФИ и участников конференции прошел круглый стол по проблемам организации и проведения фундаментальных исследований в Российской Федерации.

Участники отмечают, что проведение конференции внесло вклад в развитие фундаментальных исследований в области аналитической химии, укрепление связей вузовской и академической науки, научных и отраслевых центров России, повышение уровня подготовки специалистов в области химико-аналитического контроля.

При подведении итогов конференции было решено:

- признать работу конференции успешной, а программу конференции выполненной полностью;
- отметить высокий уровень докладов, представленных на конференции;
- выразить благодарность Оргкомитету, Кубанскому госуниверситету и ООО «Санаторий «Автотранспортник России»» за организацию и проведение конференции;
- просить Научный совет РАН по аналитической химии продолжить практику проведения конференции «Аналитика России» (один раз в два года);
- выразить глубокую признательность организациям, оказавшим финансовую поддержку конференции: РФФИ, РАН, ООО «Интераналит» (Москва), ООО «СТС» (Екатеринбург), ООО «Аналит Продактс» (Санкт-Петербург), ООО «НПО «СПЕКТРОН» (Санкт-Петербург), ООО «Термо Техно» (Москва), ООО «НЦ «Ленхром»» (Санкт-Петербург), ООО «ЛАБТЕСТ» (Москва), ЗАО Научно-технический центр «БиАСеп» (Москва), представительству АО ШЕЛТЕК АГ (Москва), представительству фирмы «Аналитик Йена АГ» (Москва), Московскому представительству «Интертек Трейдинг Корпорейшн» (США), компании «Солисте Корпорэйшн» (Япония), компании Spellman High Voltage Electronics Corporation, ООО «Инфраспек» (Санкт-Петербург), группе компаний «Люмэкс».

**Семинар «Масс-спектрометрия»  
На Международной выставке «А-TESTex'2009»  
(22 апреля 2009 г., Москва)**

А.Т. Лебедев

В рамках выставки был организован семинар по масс-спектрометрии. Семинар вызвал достаточно большой интерес и собрал более 50 слушателей. В программе было семь выступлений ученых из Москвы, Санкт-Петербурга и Рязани. Основная группа докладов (4) была посвящена разработкам отечественных масс-спектрометров. Эта отрасль начинает оживать после длительного периода застоя, связанного с отсутствием финансирования и оттока кадров. В частности, изотопные приборы для ядерной энергетики соответствуют мировому уровню (выступление Л.Н. Галль). Газодинамический метод ионизации для изотопной масс-спектрометрии показал себя весьма перспективной альтернативой методу индуктивно-связанной плазмы. Дополнительные возможности активации фрагментации отлично работают для неорганических ионов. Начаты исследования и с органическими молекулами (Н.Р. Галль). Масс-спектрометрия стала надежным и экспрессным методом секвенирования пептидов. Алгоритм *de novo* секвенирования ранее неизвестных пептидов, содержащих до 50 аминокислотных звеньев и усложненных присутствием дисульфидных связей, представлен в докладе Т.Ю. Самгиной. Возможности тандемной масс-спектрометрии для фармакокинетических исследований и диагностики заболеваний были представлены в докладе Е.С. Чернецовой. Благодаря электрораспылению и МАЛДИ масс-спектрометрии стало под силу исследовать высокомолекулярные соединения. Практическим аспектам масс-спектрометрии синтетических полимеров была посвящена лекция Р.Н. Борисова.

На семинаре была проанонсирована новая книга В.Г. Заикина, изданная Всероссийским масс-спектрометрическим обществом “ Масс-спектрометрия синтетических полимеров”.

Программа семинара представлена ниже.

1. **Масс-спектрометры МТИ-350 - серийные российские изотопные приборы для ядерной энергетики.** Лидия Николаевна Галль, В.А.Калашников, А.С.Штань, В.А.Бородин, Н.Р.Галль

2. **ЭРИАД - новый газодинамический метод ионизации для изотопной масс-спектрометрии.** Николай Ростиславович Галль, С.А.Баженов, А.Д.Андреева, А.В.Крестина, Л.Н.Галль
3. **Специализированный изотопный масс-спектрометр Хеликомас для неинвазивной диагностики инфицированности человека Helicobacter pylori.** Н.М.Блащенко, С.М.Соловьев, Н.Р.Галль, В.А.Саченко, Л.Н.Галль
4. **Ионно-оптические свойства квадрупольного фильтра масс с параметрическим резонансным возбуждением колебаний ионов.** Николай Васильевич Коненков, Е.Я. Черняк
5. **Комплексный подход к процедуре масс-спектрометрического de novo секвенирования компонентов сложных смесей натуральных пептидов.** Самгина Татьяна Юрьевна, Лебедев А.Т.
6. **Применение ВЭЖХ в сочетании с масс-спектрометрами на основе тройных квадруполь в фармакокинетических исследованиях.** Елена Сергеевна Чернецова
7. **Масс-спектрометрия синтетических полимеров.** Роман Сергеевич Борисов

**3-я Всероссийская конференция с международным участием  
«Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы (Четвертый съезд ВМСО)»  
(18 – 22 мая 2009 г., Москва)**

[www.vmsso.ru](http://www.vmsso.ru)

В подмосковном поселке Московский в период с 18-го по 22-е мая 2009 года состоялся IV съезд Всероссийского масс-спектрометрического общества, сопровождающийся III Всероссийской конференцией с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы». В работе форума приняли участие более 250 масс-спектрометристов, представляющих около 500 членов масс-спектрометрического общества России (среди членов общества также ученые Украины, Казахстана, Великобритании, Швеции, США). Представительным был состав иностранных гостей, среди которых были Питер О'Коннор (Великобритания) и К. Масселон (Франция).

Генеральным спонсором съезда и конференции выступило ЗАО «МС-АНАЛИТИКА». В мероприятии активное участие приняли ООО «Интерлаб», ООО «Брукер», ООО «Спектроника», Токио Боэки Лтд, Корпорация «Апплера Интернэшнл, ЗАО «ЛЕКО Центр-М», московское представительство фирмы Waters, Technoinfo Ltd., ООО «Сенс-Оптик », ООО «Велеон» Все эти фирмы экспонировали свои стенды, а их представители выступили с пленарными и секционными докладами.

В первый день съезда состоялось общее собрание членов общества под председательством члена президиума ВМСО Ю.С. Ходеева. Участники съезда почтили память рано ушедших Ю.А. Ефремова, О.С. Чижова. Съезд рассмотрел организационные вопросы. Одобрена работа в 2007–2009 руководящих органов общества под руководством президента профессора В.Г. Заикина. Принят отчет контрольно-ревизионной комиссии о финансовой деятельности общества в 2007-2008 гг. В докладе главного редактора журнала «Масс-спектрометрия» В.Г. Заикина отмечено, что научный уровень рукописей возрос, резко увеличилось число и качество работ, выполненных на современной высокоэффективной технике, увеличилось общее количество материалов, направляемых для публикации в журнал. Заключен договор с издательством «МАИК-Наука» о переводе журнала на английский язык. С 2010 журнал будет издаваться в английской версии в виде двух приложений в год к журналу “Journal of Analytical Chemistry”. Проведены изменения в руководстве ВМСО, составе Совета и Президиума общества. Президентом на новый срок избран доктор химических наук, профессор Альберт Тарасович Лебедев. Подведены итоги голосования за кандидатов на звание «Почетный член ВМСО» и по присуждению медали «За заслуги в развитии российской масс-спектрометрии». Медаль вручена Лидии Николаевне Галль за разработку и внедрение способа ионизации высокомолекулярных соединений – ЭРИАД (экстракция ионов из растворов при атмосферном давлении, сейчас известного как ионизация электрораспылением). Почетными членами ВМСО избраны профессор Александр Алексеевич Сысоев и д.х.н. Петр Борисович Терентьев. По окончании организационной части было объявлено об открытии III Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы», на которой были

заслушаны 16 пленарных лекций, 52 секционных устных и 103 стендовых доклада. Работа велась в 6 секциях: приборостроение, применение масс-спектрометрии в аналитических целях, масс-спектрометрия в медицине и биологии, неорганическая масс-спектрометрия, органическая масс-спектрометрия и изотопная масс-спектрометрия.

**Пленарная сессия** . Цикл пленарных лекций открыл А.Т. Лебедев, рассказавший о возможностях масс-спектрометрии при исследовании различных объектов, о новейших разработках в области усовершенствования приборов, увеличения чувствительности и разрешающей способности, расширения диапазона измеряемых масс. Успехи масс-спектрометрии велики практически во всех областях знаний, хозяйства, медицины, но наиболее впечатляющие достижения получены при ее применении в науках о жизни, в результате чего родилось, в частности, новое научное направление – протеомика. М.Ю. Рыжов рассказал о масс-спектральных приборах, выпускаемых фирмой Thermo Fischer Scientific. Особый интерес представляет новая высокоскоростная линейная ловушка «Velos». О.Ю. Цыбин в своей лекции представил эволюцию важнейших физических, химических и инженерно-технических идей (получение ионов, методы анализа и регистрации), которые были реализованы и реализуются в многочисленных типах масс-спектрометрических приборов. Доклад Р.В. Хатымова (в соавторстве с В.А. Мазуновым) был посвящен наиболее известным в российской масс-спектрометрии персоналиям, внесшим заметный вклад в масс-спектрометрические исследования прошлых лет и нынешнее время. В рамках пленарной сессии М.И. Даштиевым представлены новые разработки фирмы «Bruker», в частности, новый времяпролетный масс-спектрометр maXis с разрешением 40000 на половине высоты при скорости сканирования 20 скан сек<sup>-1</sup>. Линейка жидкостных хроматомасс-спектрометров, производимых компанией APPLIED BIOSYSTEMS/MDS ANALYTICAL TECHNOLOGIES, была подробно рассмотрена в информационном докладе Р.С. Сказова. Представитель этой же фирмы С.В. Хохлов во время пленарной сессии второго дня конференции рассказал о программном обеспечении масс-спектрометрических исследований, поставляемом фирмой. Первый день пленарной сессии завершал интересный доклад А.М.

Зякуна, который рассказал о способах расчетов при определении соотношения распространенностей полиизотопомеров на уровне их природных концентраций.

Первая пленарная лекция второго рабочего доктора П. О'Коннора была посвящена достоинствам масс-спектрометра с преобразованием Фурье и ионным источником МАЛДИ, помещенного внутри специально изобретенного магнита.

Л.Н. Галль рассказала о завершившейся разработке и выпуске уникального комплекса современных отечественных масс-спектрометров для предприятий атомной промышленности. Комплекс позволяет решать все производственные задачи контроля технологического процесса в данной области. Особый интерес вызвал пленарный доклад доктора Т. Фехнера, представляющего компанию Applied Biosystems, посвященный последним достижениям и разработкам компании в области ВЭЖХ/МС/МС. Высокотехнологичное оборудование, созданное Applied Biosystems, позволяет осуществлять быстрый скрининг и многокомпонентный количественный и качественный анализ пестицидов, микотоксинов, наркотических веществ и различных метаболитов. Специально разработанное для этих целей программное обеспечение со встроенной библиотекой компонентов делает этот процесс простым и интересным в использовании. Второй день пленарной сессии завершился докладом Ш. Билсборо (компания Agilent), посвященным применению жидкостной хроматографии в сочетании с пространственной тандемной и времяпролетной масс-спектрометрией в одновременном скрининге большого числа экотоксикантов в объектах окружающей среды и продуктах питания.

Третий день пленарной сессии начался также с доклада Ш. Билсборо, в котором была показана возможность идентификации следовых количеств метаболитов методом времяпролетной масс-спектрометрии с ортогональным вводом с привлечением точных масс. Наиболее значительными сообщениями третьего дня пленарной сессии были доклад А. Бобрель (ЗАО «Леко») о применении двумерной ГХ/времяпролетной масс-спектрометрии для анализа сложных смесей, а также доклад А. Кусаи (компания Tokio Voeki), представивший новый источник ионов DART, который позволяет проводить масс-спектрометрический анализ реальных образцов без их предварительной подготовки и хроматографического разделения.

В рамках пленарной сессии четвертого для конференции состоялся мини-семинар компании Interlab Inc., где было сделано 6 докладов о новейших разработках фирмы Agilent.

О содержании докладов, представленных на секциях, можно узнать на сайте ВМСО [www.vmsso.ru](http://www.vmsso.ru)

**Конкурс молодых ученых.** Стало уже традицией конференций проведение конкурсов молодых ученых. В этот раз на конкурс было представлено 15 докладов, в том числе 8 устных. Конкурсная комиссия отметила высокий уровень большинства из этих работ и присудила два диплома первой степени и пять дипломов второй степени. Лауреатами стали:

1 премия

Родин И.А. «Изучение путей трансформации несимметричного диметилгидразина в почвах методом ВЭЖХ-МС»,

Голобородько А.А. «Ортогональные критерии оценки достоверности масс-спектрометрических идентификаций пептидов».

2 премия

Волошко А.С. «Новый подход к расчету эффективности ионизации элементов примесей в лазерной плазме»

Воронцов Е.А. «Изучение влияния новых цистеинмодифицирующих реагентов на фрагментацию дисульфидсодержащих пептидов в условиях МАЛДИ-ВП/ВП»

Горшков В.А. «Масс-спектрометрическое de novo секвенирование коротких пептидов: N-концевая модификация, как способ получения достоверных спектров»

Кочергин А.В. «Способ определения эффекта дискриминации изотопного состава вещества в узлах многоколлекторного масс-спектрометра»

Перлова Т.Ю. «Предсказание хроматографических времен удерживания фосфопептидов с использованием модели критической жидкостной хроматографии биомакромолекул».

Все награжденные получили дипломы ВМСО и подписку на журнал «Масс-спектрометрия» на 2009 г. Лауреатам первых премий, кроме того, за счет средств ВМСО будут оплачены расходы на участие в международной конференции по

масс-спектрометрии в период 2009 г. при условии представления статьи для опубликования в журнал «Масс-спектрометрия».

Следует отметить возросший интерес к устным докладам: практически до закрытия работы конференции на всех без исключения заседаниях присутствовало большое количество слушателей. Интерес к докладам проявлялся также в большом количестве вопросов к докладчикам.

В течение трех дней работы конференции функционировали стендовые сессии, интерес к которым был неизменно высок. На протяжении всего времени, отведенного на представление стендовых докладов, около них не утихали научные дискуссии. Возросло число стендовых докладов, которые по оформлению соответствовали общепринятым стандартам международных конференций.

В заключение следует отметить, что как проведение Съезда в целом, так и отдельных секций вышло на стабильный хороший уровень международных научных собраний. Пленарные и стендовые доклады, обсуждения в кулуарах, встречи коллег из разных регионов РФ и зарубежья заслуженно привлекают внимание самого широкого круга масс-спектрометристов. Следует отметить возросший интерес к устным докладам: практически до закрытия работы конференции на всех без исключения заседаниях присутствовало большое количество слушателей. Интерес к докладам проявлялся также в большом количестве вопросов к докладчикам.

В течение трех дней работы конференции функционировали стендовые сессии, интерес к которым был неизменно высок. На протяжении всего времени, отведенного на представление стендовых докладов, около них не утихали научные дискуссии. Возросло число стендовых докладов, которые по оформлению соответствовали общепринятым стандартам международных конференций.

Следует высоко оценить исключительно слаженную работу организационного комитета, благодаря которой удалось провести все пленарные заседания и параллельные секции без заметных сбоев. Все прибывшие на съезд были оперативно зарегистрированы и размещены в гостинице. Организованно также проходили перерывы на кофе и обеды, без промедления и четко решались все возникавшие в процессе мероприятия проблемы. Оргкомитет предоставил

возможность всем желающим познакомиться с достопримечательностями, музеями и выставками Москвы, организовав для них экскурсии.

### **7-я Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2009»**

(21 – 27 июня 2009 г., Йошкар-Ола)

7-я Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2009» прошла с 21 по 27 июня 2009 г в г. Йошкар-Ола, (санаторий «Кленовая гора»), Республика Марий Эл.

В конференции приняли участие 140 специалистов из 25 городов России, в том числе 30 молодых ученых. Были представлены 23 вуза, 43 академических и отраслевых научно-исследовательских института, а также экспозиции фирм-производителей и поставщиков аналитического оборудования. В работе конференции участвовали представители ближнего зарубежья (Украина, Казахстан и Беларусь).

Конференция проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Российской академии наук, организаций и фирм: «Abacus Analytical Systems GmbH» (Москва), «Спектроника» (Москва), «Intertech Corporation» (Москва), «Техноаналит» (Москва), «БиАСеп» (Москва), «Экопромсервис» (Санкт-Петербург), «Эконикс» (Москва).

На конференции обсуждались важнейшие достижения и перспективы развития в области анализа объектов окружающей среды. Было заслушано 30 устных докладов, посвященных общим и методологическим аспектам; методам анализа, в том числе экспрессным и мобильным; приборам и системам анализа; мониторингу и обобщенным показателям состояния объектов окружающей среды; обеспечению контроля качества анализа. Около трети устных сообщений сделано молодыми специалистами. Проведен круглый стол «Метрологические аспекты анализа объектов окружающей среды» и стендовые сессии, на которых было представлено свыше 200 стендовых сообщений.

Пленарные доклады были посвящены общим и методологическим аспектам анализа объектов окружающей среды, включая организацию и нормативно-правовую базу эколого-аналитических лабораторий, и новым возможностям в развитии методов, приборов и систем анализа, наиболее часто применяемым в

эколого-аналитических исследованиях. Тональность конференции была задана выступлением академика Ю.А.Золотова, посвященным современным тенденциям развития аналитической химии, новым направлениям и концепции контроля и мониторинга объектов окружающей среды.

Разработка и развитие новых методов анализа объектов окружающей среды обсуждались в ряде докладов. Сообщение В.А. Крылова, П.В. Мосягина и А.В. Крылова было посвящено хромато-масс-спектрометрическому определению примесей ароматических и хлорорганических веществ с капельным концентрированием при анализе природной, водопроводной, дистиллированной и кипяченой воды. В докладе Б.К. Зуева и С.В. Моржухиной обсуждался разработанный авторами кинетический метод анализа природных объектов – окситермография –, включающий программированное высокотемпературное окисление анализируемого вещества в потоке бинарного газа или атмосферного воздуха с последующим количественным определением молекулярного кислорода, затраченного на это окисление. Альтернативному способу регистрации аналитического сигнала с помощью цифровой техники и компьютерных программ обработки изображений (графических редакторов) был посвящен доклад В.В. Апяри, С.Г. Дмитриенко и Ю.А. Золотова «Регистрация аналитического сигнала в оптических методах анализа вод: использование офисного сканера, цифрового фотоаппарата и компьютерной обработки данных», привлечший большое внимание и вызвавший много вопросов. Были заслушаны сообщения, касающиеся внелабораторного анализа природных объектов и посвященные разработке и применению мобильных средств, тестов и сенсоров. Это доклады А.Л. Москвина и С.Н. Хромова-Борисова «Мобильные комплексы для экоаналитического контроля», М.И. Евгеньева и И.И. Евгеньевой «Химические дозиметры», Э.П. Медянцевой и Г.К. Будникова «Иммуноферментные сенсоры». Новым тенденциям и техническим решениям в разработке оборудования и систем мобильного и стационарного мониторинга состояния промышленных и других объектов были посвящены доклады Л.Н. Галль, В.Б. Алмазова, А.Г. Кузьмина и А.В. Кретиной «Аналитические возможности нового газового хромато-масс-спектрометра» и представителей компаний – производителей аналитического оборудования.

Развитию методической базы определения токсичных загрязнителей природных и биологических объектов были посвящены доклады П.Н. Нестеренко «Хроматографические методы определения металлов в морской воде», А.И. Сапрыкина «Масс-спектрометрические методы элементного и изотопного анализа объектов окружающей среды», Е.Н. Шаповаловой, М.Б. Загудайловой, Н.Л. Меркуловой и О.А. Шпигуна «Разделение и определение триазольных пестицидов и их оптических изомеров ВЭЖХ», А.Д. Смоленкова, О.А. Шпигуна «Определение НДМГ и продуктов его трансформации в водах и почвах», О.В. Шуваевой «Определение химических форм микроэлементов в объектах окружающей среды», П.С. Федотова «Методы фракционирования форм элементов в почвах, илах и донных отложениях», Т.А. Марютиной «Определение нефти и нефтепродуктов в объектах окружающей среды». Отдельно обсуждались вопросы, связанные с организацией пробоотбора и пробоподготовки, методического и нормативного обеспечения используемых средств измерения, стандартных образцов, реактивов, а также контроля качества анализа на всех его этапах.

С интересом были восприняты доклады, посвященные проблемам мониторинга и контроля радиационных загрязнений (Ю.А. Сапожников «Продукты распада радона как индикаторы природных и техногенных процессов», Л.Н. Москвин «Экоаналитические проблемы атомной энергетики и их решение»).

В последние годы в условиях реформирования системы государственного мониторинга и управления в области охраны окружающей среды возрастает роль обобщенных показателей и биологических методов. Этой актуальной тематике был посвящен доклад представителей Ростехрегулирования Т.В. Еремкиной и С.П. Шпаковой «Методическое обеспечение оценки токсичности объектов экологического контроля» (УНИИМ, г. Екатеринбург).

Большой интерес вызвали доклады, посвященные региональным проблемам: оценкам экологического состояния и воздействия промышленности на окружающую среду регионов (доклады заместителя директора департамента природных ресурсов Министерства сельского хозяйства, продовольствия и природопользования Республики Марий Эл В.О. Заблоцкого «Оценка экологического состояния окружающей среды в Республике Марий Эл» и начальника Управления государственного аналитического контроля Министерства

природопользования и экологии Республики Башкортостан В.И. Сафаровой «Оценка воздействия промышленности на окружающую среду на примере Республики Башкортостан»), функционированию региональных систем экоаналитического мониторинга (доклад директора НИИ безопасности жизнедеятельности Башкортостана В.Н. Майстренко «Система эколого-аналитического мониторинга региона: современные тенденции развития») и государственного экоаналитического контроля (доклад представителей Института проблем экологии и недропользования АН Республики Татарстан и Министерства экологии и природных ресурсов Республики Татарстан Р.Р. Шагидуллина, А.М. Петрова, О.Ю. Тарасова, А.И. Щеповских «Формирование и основные результаты функционирования системы государственного экоаналитического контроля на примере Республики Татарстан»).

В докладе В.И. Паневой и Л.И. Горяевой «Обеспечение прослеживаемости в экологическом анализе» рассмотрены метрологические аспекты количественного химического анализа природных экологических объектов. Использованию различных объектов анализа при разработке комплексного подхода к мониторингу атмосферного воздуха посвящен доклад Н.С.Лариной, А.А.Бойко и Е.В. Чаевской. С целью получения интегральных показателей загрязненности воздуха авторами предложено использовать снег, листья, лишайники, а при длительном мониторинге состояния атмосферы - химический анализ колец деревьев и послойный анализ торфяников и донных отложений.

В обстановке высокой активности прошло заседание круглого стола «Метрологические аспекты анализа объектов окружающей среды» (ведущая Л.И. Горяева). Обсуждались нормативно-правовая база, методическое и метрологическое обеспечение, вопросы организации работы и аккредитации экоаналитических лабораторий, повышения квалификации сотрудников, а также метрологические проблемы, возникающие при анализе объектов окружающей среды.

Участниками конференции принято решение, направленное на дальнейшее развитие методологии химического экологического анализа и привлечение внимания государственных структур и заинтересованных ведомств к проблемам анализа объектов окружающей среды; на развитие системы обобщенных показателей состояния объектов окружающей среды с конкретизацией смысловой

нагрузки показателей, что даст возможность уточнить перечень определяемых обобщенных показателей и достоверно интерпретировать получаемые результаты; уточнение и ужесточение используемой терминологии. В части биологических методов оценки качества окружающей среды необходимо создать условия реализации требований единства измерений, ужесточить требования к изложению методик и устранить допускаемый волюнтаризм в их выполнении. От участников конференции поступило ряд интересных предложений по дальнейшему развитию экоаналитического мониторинга и контроля в нашей стране, в том числе ускорить процедуру опубликования Федерального реестра методик и регулярно его обновлять, создать межведомственную группу по формированию перечня первоочередных необходимых методик количественного химического анализа объектов окружающей среды. Участники конференции считают целесообразным представить на следующей конференции доклад по организации экоаналитического контроля в развитых странах.

**1-я Всероссийская научная конференция  
«Методы исследования состава и структуры функциональных  
материалов»  
(11 – 16 октября 2009 г. Новосибирск)**

Определение химического состава и структуры функциональных материалов абсолютно необходимо и при контроле процессов их производства, и при сертификации конечной продукции. Значение методов исследования состава и структуры особенно велико при изучении и оптимизации свойств функциональных материалов: проводников, полупроводников, сверхпроводников, магнитных и оптических материалов, люминофоров, термохромных материалов, катализаторов, сорбентов, мембран, полимеров. Такие материалы могут быть кристаллическими и/или аморфными композитами, в виде тонких пленок, наноструктур, высокочистых веществ.

Само развитие методов исследования состава и структуры связано с решением проблем и задач науки о материалах. В этой области науки используется большой набор различных методических приемов, работают многочисленные коллективы исследователей разных специальностей. Задачей конференции

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ**

МАТЕРИАЛОВ являлось обсуждение принципов и подходов к эффективной диагностике функциональных материалов. Специальное внимание на конференции было уделено химическим и физическим методам изучения состава и структуры функциональных наноматериалов.

В работе конференции приняли участие 230 человек из 30 городов СНГ (Россия, Белоруссия, Казахстан, Азербайджан), а также из Японии и Германии. В рамках научной программы было представлено 20 пленарных лекций, 7 ключевых докладов, 7 презентационных докладов фирм-производителей аналитического оборудования, 76 устных секционных докладов и 130 стендовых сообщений. Работали 6 секций: общие вопросы диагностики состава и структуры; методы определения химического состава твердых неорганических и органических функциональных материалов на макро-, микро- и наноуровне; методы определения параметров кристаллической структуры; методы определения электронных характеристик вещества; методы определения дисперсности и текстурных характеристик; термоаналитические методы.

Пленарная сессия была представлена лекциями, демонстрирующими последние достижения в области фундаментальных исследований по методологии определения состава и структуры функциональных материалов. Академиком Ю.Д. Третьяковым и к.х.н. П.Е. Казиным (МГУ им. М.В. Ломоносова) был представлен доклад «Магнитные методы в исследовании функциональных материалов». Большое внимание собравшихся вызвал доклад член-корр. РАН А.В. Латышева (Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск) «Комплексная структурная нанодиагностика функциональных систем», в котором были приведены результаты исследования микроморфологии и микроструктуры поверхности кристаллов при различных полупроводниковых нанотехнологиях методами электронной и сканирующей зондовой микроскопии. Автор привел обзор результатов по исследованию атомного строения поверхности, границ раздела и дефектов структуры в полупроводниковых материалах и развитию методов современной электронной и зондовой микроскопии для анализа и создания твердотельных систем пониженной размерности для наноэлектроники. Полученные данные закладывают основы нанотехнологий управляемого синтеза наноструктур с заданной конфигурацией и необходимыми электронными,

механическими и другими свойствами. Применение взаимодополняющих высокоразрешающих диагностических методов, адаптированных к изучаемым материалам, в совокупности с уникальными объектами анализа обеспечивает получение принципиально новых знаний о процессах формирования их структуры и морфологии, о процессах дефектообразования и расширяет возможности управления структурным совершенством функциональных низкоразмерных систем.

В лекции д.т.н. А.И. Сапрыкина (ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск) рассмотрены аналитические возможности современных многоэлементных методов количественного химического анализа, проведено сравнение их метрологических характеристик и показаны преимущества, ограничения и область применимости каждого метода для решения конкретных материаловедческих задач. Разработанный автором и его коллегами комплекс прямых и комбинированных методик количественного химического анализа постоянно совершенствуется и используется для аналитического обеспечения технологий глубокой очистки металлов, оксидов, синтеза оксидных монокристаллов (ортогерманата висмута, парателлурита, вольфрамата и молибдата кадмия и др.) и получения наноразмерных структур на основе платиновых металлов и углерода. Этот комплекс методов позволяет не только наиболее полно охарактеризовать степень чистоты получаемых веществ, но и решать фундаментальные проблемы, связанные с установлением влияния химического состава на функциональные свойства материалов.

Д.х.н. В.В. Малахов (ИК им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск) рассмотрел различные аспекты применения стехиографии и метода динамического режима растворения для исследования разнообразных функциональных материалов. Член-корр. РАН, академик АН РТ К.М. Салихов (Физико-технический институт им. Е.К. Завойского, Казань) обсудил некоторые потенциальные возможности ЭПР спектроскопии для исследования функциональных материалов и привел несколько конкретных примеров применения ЭПР в этих целях.

Чл.-корр. РАН К.В. Григорович (Институт металлургии и материалов им. А.А. Байкова РАН, Москва) представил доклад о развитии термоэкстракционных методов определения газообразующих примесей (ГП) в функциональных

материалах Автор продемонстрировал возможности оригинальных методик определения форм присутствия кислорода, азота и углерода в металлах и сплавах, сплавах на основе железа, в порошках, в том числе наноразмерных, для контроля качества функциональных материалов.

В пленарной лекции к.ф.-м.н. Е.В. Спесивцева (Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск) утверждается, что современные технологии создания новых композиционных тонкопленочных наноматериалов со сложной и переменной стехиометрией основаны на использовании наноразмерных многослойных структур и требуют повышенной точности определения их физическо-химических свойств, в первую очередь, состава и структурного совершенства. Эллипсометрия занимает в арсенале методов анализа поверхности особое место благодаря своим уникальным свойствам: это бесконтактный, прецизионный и высокопроизводительный метод, основанный на анализе состояния поляризации отраженного от образца света. Авторами разработано аппаратно- методическое обеспечение измерений, отвечающее всем требованиям проводимых научных исследований.

Рентгенофлуоресцентным методам исследования функциональных материалов была посвящена лекция д.т.н. А.Г. Ревенко (ИЗК СО РАН, Иркутск). О возможностях новосибирского лазера на свободных электронах, являющегося сегодня самым мощным в мире источником излучения терагерцового (субмиллиметрового) диапазона, для исследования свойств материалов рассказал в своей пленарном докладе к.ф.-м.н. Б.А. Князев (ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск). Д.х.н. С.Д. Кирик (Институт химии и химической технологии СО РАН, Сибирский федеральный университет, Красноярск) представил обзор применения дифракционных методов к исследованию строения мезоструктурированных мезопористых силикатов (ММС). В докладе д.х.н. И.Г. Васильевой (ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск) рассмотрены проблемы определения реальной стехиометрии и дефектных состояний материалов (локальных и протяженных), которые вызывают химическую неоднородность. В докладе обсуждаются экспериментальные данные по определению отклонения от стехиометрии составов изучаемых объектов на макро-, микро- и наноуровне, позволяющие формировать наиболее полное представление о пространственном

химическом состоянии материалов. Обобщение и анализ полученных результатов имеет значение как в связи с общими вопросами химии нестехиометрических материалов, так и с точки зрения проблем, связанных с выяснением природы высокой функциональной способности материалов.

Сведения о современных возможностях рентгеноструктурного анализа нанокристаллов были представлены д.х.н. С.В. Цыбуля (ИК им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск), о голографических методах исследования фотополимерных материалов – к.х.н. В.В. Шелковниковым (НИОХ им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск). Большое внимание слушателей вызвал доклад д.х.н. О.Б. Лапиной (ИК им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск) о ЯМР спектроскопии твердого тела, являющейся одним из самых информативных методов в определении строения материалов и происходящих в них динамических процессах.

В пленарной лекции д.ф.-м.н. Л.Н. Мазалова (ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск) были представлены методы рентгеновской спектроскопии, которые широко используются для качественного и количественного элементного анализа различных веществ и материалов.. В связи с появлением мощных источников рентгеновского излучения (синхротронное излучение) рентгеновская спектроскопия в последние два десятилетия испытывает подлинный ренессанс. В докладе рассмотрены примеры применения рентгеноспектральных методов для изучения интеркалированных слоистых материалов на основе сульфидов переходных металлов; комплексов переходных металлов с хелатными лигандами, используемыми в качестве прекурсоров для создания различных покрытий; твердых электролитов, магнитных полупроводников.

В докладе д.х.н. О.Н. Мартянова (ИК им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск) представлены результаты исследований начальных стадий образования магнитоупорядоченных металлических и оксидных наночастиц в ряде каталитических систем на основе Pd, Fe, Co, Ni, продемонстрированы возможности ферромагнитного резонанса для получения недоступной ранее информации о строении границ раздела в нанесенных каталитических системах. Методы определения параметров кристаллической структуры образцов в условиях высоких давлений *in situ* представила д.х.н. Е.В. Болдырева (Новосибирский ГУ). Д.ф.-м.н. Д.И. Кочубей (ИК им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск) рассказал об

использовании метода EXAFS для контроля процессов синтеза новых функциональных материалов, к.х.н. В.И. Зайковский (ИК им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск) – об исследовании микроструктуры катализаторов и дисперсных систем методом просвечивающей электронной микроскопии. Интересной теме сочетания методов зондовой и электронной микроскопий при исследовании дисперсности, текстуры и электронных характеристик слоев металлических наночастиц был посвящен доклад д.ф.-м.н. А.Н. Титкова (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург). Оптимальным при изучении дисперсии наночастиц по размерам является метод сканирующей туннельной микроскопии в сверхвысоком вакууме, который обладает наиболее высоким пространственным разрешением, дает корректные значения высот наночастиц, а латеральные размеры частиц могут быть уточнены при сопоставлении с данными метода просвечивающей электронной микроскопии для крупных частиц.

Ключевые и устные доклады четко соответствовали тематике секций и продемонстрировали результаты исследований в области диагностики состава и структуры функциональных материалов, методов определения химического состава твердых неорганических и органических материалов на макро-, микро- и наноуровне, методов определения параметров кристаллической структуры, электронных характеристик вещества, дисперсности и текстурных характеристик функциональных материалов, термоаналитических методов исследования. Стендовая сессия была в большой степени посвящена работам прикладного характера.

В рамках конференции прошел Семинар научной молодежи, посвященный 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева, на который оргкомитетом было отобрано 9 устных докладов молодых ученых. На закрытии конференции победителям были вручены дипломы I, II и III степени. Были также вручены грамоты за лучший стендовый доклад и устные секционные доклады аспирантов. Всего в конференции приняло участие 72 молодых ученых.

В рамках конференции прошла выставка компаний-производителей аналитического оборудования и 3 семинара компаний. Представители академической школы с интересом рассматривали предложения специалистов,

демонстрирующих последние достижения в области производства научно-технического и аналитического оборудования для исследования состава и структуры функциональных материалов, в том числе наноматериалов.

Большая часть работ, представленных на конференции, проводилась при поддержке РФФИ, что было отражено авторами в тезисах доклада и при их демонстрации. Специальная сессия конференции была посвящена обсуждению наиболее важных и перспективных работ в области методов исследования состава и структуры функциональных материалов, проводимых при поддержке РФФИ.

**Всероссийская конференция  
«Современные методы химико-аналитического контроля  
фармацевтической продукции».**  
(1 – 4 декабря 2009 г., Москва)

М.М. Залетина

1-4 декабря 2009 года Химическим факультетом МГУ, Эколого-аналитической ассоциацией «Экоаналитика» и ООО «ИнфоХимГрупп» в г.Москве проведена ***I Всероссийская конференция «Современные методы химико-аналитического контроля фармацевтической продукции»***. В конференции приняли участие 80 человек. Финансовую поддержку оргкомитету оказали фирмы «Интертек Трейдинг Корпорейшн» США, «Абакус Аналитические Системы ГмбХ», Германия, «LGC Standards Sp. z o.o.» Польша , «Netzsch-Gerätebau GmbH,» Германия. В течение трех дней проходили пленарные заседания, в течение одного дня - стендовая сессия. Для участников конференции была организована экскурсия в Аналитический центр химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Было заслушано 27 докладов, посвященных актуальным проблемам анализа фармацевтических препаратов и лекарственного сырья. Большое внимание авторами было уделено возможностям анализа лекарственных препаратов современными методами и различным системам выявления фальсифицированных лекарственных средств. Конференция прошла при высокой активности участников, многие доклады вызвали бурные дискуссии

## Семинары

- Московский семинар по аналитической химии (5 заседаний);
- Московский семинар по анализу объектов окружающей среды (1 заседание);
- Научно-практические семинары «Хроматографические методы анализа» (Москва, МГУ, ЭАА «Экоаналитика», 6 заседаний);
- Московский семинар «Аккредитация и обеспечение качества аналитических работ» (ААЦ «Аналитика», 1 заседание);
- «Аналитический контроль в нефтегазовом комплексе» (1 заседание, Москва, РГУ нефти и газа);
- Семинар «Применение новых нормативных документов для определения физико-химических свойств и показателей качества природного газа» (3 заседания, ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербург)
- Семинар – совещание «Система аккредитации аналитических лабораторий. Стратегия развития» (УНИИМ, Екатеринбург-Туапсе)
- Городской семинар по результатам проведения МСИ среди химико-аналитических лабораторий, в область аккредитации которых входят различные типы вод (1 заседание, Удмуртский ГУ);
- Республиканский семинар-совещание химико-аналитических лабораторий по испытанию нефти (1 заседание, Удмуртский ГУ)

## Отчеты семинаров

### Московский семинар по аналитической химии

Э.М. Седых

В 2009 г. проведено 5 заседаний семинара, заслушано 21 доклад. На семинарах присутствовало более 300 человек.

Заседание 17 февраля 2009 г. было посвящено рентгеноспектральному анализу. Н.В. Алов (МГУ) в докладе «Применение рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО) для исследования поверхности твердого тела» рассмотрел физические процессы, лежащие в основе метода, конструкцию современного энергодисперсионного спектрометра РФА ПВО, основные направления в исследовании поверхности твердого тела этим

методом. В докладе И.А. Рощиной (ГЕОХИ РАН) был представлен метод поэтапного исследования неизвестных проб, имеющих, предположительно, внеземное происхождение, рентгенофлуоресцентным методом без специальной подготовки образца к анализу. А.А. Муханова (Институт Экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка) рассказала о принципиальной возможности определения возраста геологических объектов по результатам электроннозондового рентгеноспектрального анализа моноцитов на Th, U, Pb. На семинаре были обсуждены результаты прошедшей в сентябре 2008 г. (Краснодар) VI Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу, посвященной 100-летию со дня рождения М.А. Блохина.

На семинаре, посвященном нефти и нефтепродуктам (24.03.2009) с обзорным докладом «Основные методы определения “биомаркеров” и их использование для реконструкции истории формирования геологических объектов» выступил Э.А. Абля (МГУ). «Биомаркеры» - ископаемые биомолекулы, находящиеся в органическом веществе (ОВ) осадочных пород и горючих ископаемых. В нефти выявлено более 1000 углеводов (УВ) и гетероатомных соединений, которые сохранили структурную связь с молекулами живого вещества. Основные методы определения биомаркеров в природных объектах – хромато-масс-спектрометрия и ЯМР. Биомаркерный метод позволяет точно идентифицировать нефти и ее производные. О пробоподготовке, предшествующей определению микроэлементов в нефти и ее производных и включающей такие операции как озоление, кислотное разложение, разбавление органическими растворителями, разложение в автоклавах, экстракционные методы, рассказала Т.А. Марютина (ГЕОХИ). Она познакомила присутствующих с разработанным в ГЕОХИ альтернативным способом пробоподготовки при концентрировании микроэлементов – жидкостной хроматографией со свободной неподвижной фазой. В.В. Жучкин, (Петролиум Аналистс) рассмотрел существующие нормативные документы, методы и подходы к анализу нефти и нефтепродуктов.

В рамках выставки А-TESTex в конце апреля был организован семинар по масс-спектрометрии. О его программе см. выше.

28 октября состоялось очередное заседание на тему «Аналитическая химия в допинговом контроле». Сотрудники ФГУП «Антидопинговый центр»

представили доклады, посвященные обнаружению допинговых веществ с применением новых аналитических подходов. Директор центра Родченков Г.М. ознакомил слушателей с запрещенными веществами из списка Всемирного Антидопингового Агентства (ВАДА); это анаболические стероиды,  $\beta$ 2-агонисты,  $\beta$ -блокаторы, вещества с антиэстрогенной активностью, диуретики, селективные модуляторы андрогенных рецепторов, стимуляторы, наркотики, кортикостероиды и пептидные гормоны. При решении проблем допингового контроля особое внимание уделяется следующим направлениям: обнаружению допинговых препаратов последнего поколения; внедрению в допинговый контроль методов высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС/МС) и с масс-спектрометрией высокого разрешения (ВЭЖХ-МСВР); применению статистических методов, позволяющих выявлять системное применение допинга в малых дозах по программе исследования индивидуальных стероидных и гематологических профилей спортсменов; исследованию атипических профилей с применением  $C12/C13$  изотопной масс-спектрометрии; изучению новых форм рекомбинантного эритропоэтина. В докладе Савельевой Н.Б. рассмотрены проблемы определения летучих стимуляторов и наркотиков методом газовой хроматографии с азотно-фосфорным селективным детектором. Разработана программа автоматической обработки масс-хроматограмм по характеристичным ионам запрещенных веществ во временном диапазоне, перекрываемом метаболитами анальгетиков. Это дает возможность быстро и эффективно оценить наличие или отсутствие запрещенных веществ с высокой достоверностью при определении летучих стимуляторов и наркотиков в присутствии маскирующего эффекта в режиме «on-line» при массовом анализе.

В сообщении Кочновой Е.А. представлен метод исследования стероидного профиля мочи человека с использованием ГХ-МС. Метод включает в себя поиск матрицы для наиболее точного количественного определения 36 эндогенных стероидов, а также их соотношений. Метод успешно используется для выполнения работ по Государственным контрактам с ФГУ «Центр спортивной подготовки сборных команд» Министерства спорта, туризма и молодежной политики Российской Федерации.

В запрещенном списке ВАДА в особую группу выделены гормоны и родственные им субстанции, а также методы, направленные на стимуляцию физических способностей спортсмена. К числу запрещенных гормонов относятся: эритропоэтин (ЭПО), гормон роста и инсулиноподобные факторы роста, хорионический гонадотропин человека (ХГЧ). В ФГУП «Антидопинговый центр» валидирована и аккредитована методика определения рекомбинантного ЭПО (рЭПО). Для проведения скрининга биологических проб на присутствие рЭПО используется метод изоэлектрофокусирования в полиакриламидном геле с последующим иммуноблотингом и хемилюминесцентной детекцией сигнала (Дыхал Ю.И.). В качестве биологических матриц используется моча и кровь. Проведен анализ зарегистрированных и нелегальных препаратов рЭПО российских производителей, появившихся в продаже за последний год.

Сообщение Дикунец М.А. посвящено разработке подходов к обнаружению новейших допинговых препаратов с применением масс-спектрометрических методов.

Применение синтетического тестостерона в спорте было запрещено более 25 лет назад. До середины 90-х годов единственным способом установить факт его использования было определение отношения концентраций тестостерона (Т) и его неактивного изомера, эпитестостерона (Е), в моче. Этот подход имеет ряд существенных ограничений. Впервые в РФ разработана и внедрена в практику методика, позволяющая выявлять применение синтетического тестостерона и родственных ему соединений – так называемых «прогормонов» (Соболевский Т.Г.). Целевыми соединениями являются тестостерон и его метаболиты — 5 $\alpha$ -андростан-3 $\alpha$ ,17 $\beta$ -диол, 5 $\beta$ -андростан-3 $\alpha$ ,17 $\beta$ -диол, андростерон, этиохоланолон, а также вещества, не вовлеченные в метаболизм андрогенов: 5 $\beta$ -прегнандиол и 16(5 $\alpha$ )-андростен-3 $\alpha$ -ол – являющиеся «эндогенными маркерами». Процедура пробоподготовки включает в себя твердофазную экстракцию мочи с последующим разделением образца на пять фракций с помощью жидкостной хроматографии. Исследование выполнено на изотопном масс-спектрометре, соединенном с помощью высокотемпературного окислительного реактора с газовым хроматографом. Для контроля чистоты выделяемых фракций используется квадрупольный хромато-масс-спектрометр. Полученные данные по изотопному

составу  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  целевых соединений в моче добровольцев, не принимавших препаратов на основе тестостерона или его аналогов, позволили установить статистически обоснованные критерии для оценки результатов анализа и выявления положительных проб.

Вирюс Э.Д. представил метод ВЭЖХ/масс-спектрометрию с орбитальной ионной ловушкой (ВЭЖХ-МСОЛ), впервые внедренный в допинговый контроль как скрининговый метод. Была продемонстрирована возможность обнаружения нескольких пикограмм анаболических стероидов,  $\beta_2$ -агонистов, диуретиков, селективных модуляторов андрогенных рецепторов и веществ с антиэстрогенной активностью в биологических жидкостях человека. Основным достоинством метода является возможность регистрации всех ионов, образующихся в ионном источнике, благодаря высокой селективности, достигаемой при высокоточном измерении масс. Приведены метрологические характеристики разработанных методик.

В декабре 2009 г. состоялся семинар, посвященный электрохимическому методу анализа (ЭМА). Новые тенденции развития ЭМА представлены Н.К. Зайцевым (РГУ Нефти и газа им. И.М. Губкина). Разработан государственный первичный эталон (ГПЭ) единиц массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования (Скутина А.В., ФГУП «УНИИМ»). ГПЭ создан для воспроизведения, хранения и передачи единицы массовой доли основного вещества в СО химических веществ. методом кулонометрического титрования. Представлена блок-схема эталона, схема кулонометрической ячейки. Приведены результаты международных сличений разработанного эталона с аналогичными эталонами США, Германии, Словакии, Японии и др. Разработанный эталон находится на уровне национальных эталонов ведущих мировых метрологических центров. С.В. Шорин (ООО «Эконикс-Эксперт») рассказал о новых амперометрических ионоселективных электродах (АИСЭ). Вольтамперометрия на АИСЭ сочетает преимущества обычной ионометрии и классической вольтамперометрии. Разработан 4-электродный вольтамперометрический анализатор «Экотест-ВАЧ», обеспечивающий работу с АИСЭ; он внесен в Государственный реестр средств измерений РФ. Показана возможность определения ионов на уровне  $10^{-8}$  моль/л.

Переход от потенциометрического режима измерения к амперометрическому повышает селективность в 300 раз, чувствительность в 20 раз. Е. А. Осипова посвятила свое сообщение альтернативному методу пробоподготовки маслорастворимых образцов для инверсионно-вольтамперометрического метода определения тяжелых металлов. Разбавление проб специальным вскрывающим раствором на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) позволило проводить анализ без минерализации пробы. Исследовано влияние ПАВ, нормальных спиртов, набухших мицелл, микроэмульсий на результаты определения Pb и Cd.

### **Московский семинар по анализу объектов окружающей среды**

М.М. Залетина

17 марта 2009 г. Эколого-аналитической ассоциацией «Экоаналитика» проведено заседание *Московского семинара по анализу объектов окружающей среды*, на котором был представлен доклад Петера Бехниша «Быстрый метод определения диоксинов и диоксиноподобных ПХБ». В докладе рассмотрены принципы иммуноферментного метода определения диоксинов и диоксиноподобных ПХБ и применение метода для анализа пищевых продуктов и объектов окружающей среды.

### **Курсы повышения квалификации**

работали в Московском ГУ, Самарском ГУ, Иркутском ГУ

*Кафедра аналитической и экспертной химии и Центр повышения квалификации и переподготовки специалистов Самарского ГУ* провели краткосрочные курсы повышения квалификации (72 часа) на базе предприятий *ООО «Тольяттикаучук» (20 слушателей) и ОАО «Сызранский НПЗ» (23 слушателя)* с выдачей удостоверения государственного образца.

### **Работа комиссий и отделений совета**

*Комиссия по преподаванию* организовала и провела заседание секции «Преподавание аналитической химии» на «Всероссийской конференции «Аналитика России 2009».

**Комиссия по хемометрике.** Важнейшим событием за прошедший год стал выход специального номера журнала *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, том 97 (1) (издательство Elsevier, IF=1.94) с избранными статьями, представленными на шестом зимнем симпозиуме по хемометрике (WSC-6) в Казане, февраль 2008. Редакторы номера - Алексей Померанцев и Рома Таулер. Выпуск содержит 14 работ, написанных учеными из России, Дании, Финляндии, Латвии, Румынии, Италии и ЮАР. Результаты конференции и представленный сборник подчеркивают важность использования в повседневной химической практике средств математической обработки экспериментальной информации, прогноза химических и других характеристик сложных соединений, необходимость объединения сил специалистов, работающих в этом направлении, а также необходимость обмена опытом с зарубежными коллегами.

Проведена работа в рамках международного проекта "Дистанционное обучение хемометрике для магистров естественнонаучных специальностей".

Проект поддержан

Советом министров северных стран. В проекте участвовали Санкт-Петербургский университет растительных полимеров, Lappeenranta University (Финляндия), Aalborg University Esbjerg (Дания), Институт химической физики РАН.

<http://rcs.chph.ras.ru/Distance/index.html>

Организована и проведена 12 февраля 2009 г. в Санкт-Петербурге школа по хемометрике (Российское хемометрическое общество, СПбГУ растительных полимеров), участвовало 30 слушателей.

Работает сайт Российского хемометрического общества <http://rcs.chph.ras.ru/>. Создатель сайта и ответственный за его работу Кучерявский Сергей Владимирович.

**Комиссия по истории и методологии аналитической химии.** В.А. Шапошником собран материал для книги «Аналитики об аналитике и о себе». Сдана в печать книга «М.С. Цвет. Жизнеописание и судьба открытия». Избранные труды. Мемориальные материалы. М.: Наука. 2010. Подготовлены и опубликованы статьи: В.Г. Семенов. «50-летие открытия эффекта Мессбауэра». Журнал аналитической химии. 2009. Т.64. № 10. С. 1109.; Г.К. Будников, В.И. Широкова

«История вольтамперометрии в России». Журнал аналитической химии. 2009. Т. 64. № 12. С. 1309.

*Комиссия по международным делам.* Ю.А. Золотов принимал участие в работе ежегодной Генеральной ассамблеи Европейской ассоциации химических и молекулярных наук (EuCheMS) (Швейцария, октябрь 2009 г.). Б.Я. Спиваков и С.Н. Штыков – члены Отделения аналитической химии EuCheMS – принимали участие в годовом собрании Отделения, которое проходило в сентябре 2009 г. в рамках конференции Евроанализ-2009 в Инсбруке, Австрия. Б.Я. Спиваков и О.А. Шпигун были членами Международного научного комитета этой конференции и председателями секций по наноаналитике и хроматографии, соответственно. В целом российская делегация на Евроанализе была 5-ой по числу участников (около 20 человек). Было сделано несколько устных и один приглашенный доклад (П.С. Федотов).

Российские ученые активно участвовали в одной из наиболее представительных в мире конференций по аналитической химии и выставок аналитического оборудования Isranalytica-2010 в Тель-Авиве (около 3000 участников из 30 стран), выступали с устными (О.А. Шпигун, С.С. Гражулене, Т.Н. Шеховцова и др.) и стендовыми докладами, а Б.Я. Спиваков прочитал одну из 4-х пленарных лекций.

С 2010 г. избранными титулярными членами ИЮПАК стали Т.А. Марютина (Отделение аналитической химии) и П.С. Федотов (Отделение «Химия и окружающая среда»). Т.А. Марютина и П.С. Федотов участвовали в заседании Генеральной ассамблеи ИЮПАК в Глазго, Великобритания, в августе 2009 г. П.С. Федотовым был сделан приглашенный доклад на Конгрессе ИЮПАК в Глазго.

А.Г. Ревенко участвовал в организационной встрече Рабочей группы по химии в области культурного наследия EuCheMS, которая состоялась с 24 по 29 мая 2009 г. в г. Копенгагене (Дания). Ниже приведен отчет А.Г. Ревенко о поездке

## **Рабочая группа по химии в области культурного наследия Европейской ассоциации химических и молекулярных наук**

А.Г. Ревенко

Даже в сравнительно благополучных странах разрушение материальных объектов культурного наследия происходит быстрее, чем их реставрация, консервация и изучение. Причин этому много. Это и необходимость больших расходов, и неблагоприятные изменения окружающей среды, войны и стихийные бедствия, недопонимание и простое небрежение.

В преамбуле Европейской программы исследований, используемых для охраны материального культурного наследия Net-Heritage отмечается: “важность охраны материального культурного наследия значительна не только для отражения и лучшего понимания прошлого, но и для сохранения отождествления в будущем.” И далее: “Охрана культурного наследия – это очень сложное дело, которое можно осуществлять только общими силами и при максимальном взаимодействии. В дополнение к этой проблеме, ранее не было способов для распространения результатов исследований, которые используются для охраны материального культурного наследия. NET-HERITAGE (Европейская система по программе исследований, используемых для охраны материального культурного наследия) – первая значимая инициатива, которая предусматривала координацию национальных программ европейских стран и поддержку европейских программ в области исследований по охране материального культурного наследия.”

В рамках этого подхода с 24 по 29 мая 2009 г. в г. Копенгагене (Дания) по инициативе проф. К. Симонсена состоялась организационная встреча рабочей группы по химии и консервации культурного наследия Европейской химической ассоциации (EuCheMS). Основной целью этой встречи было установление контактов между коллегами, работающими в указанной области. На встрече присутствовали учёные из ряда стран Европы:

Kim Simonsen (Danish Chemical Society – Химическое общество Дании),

Rocco Mazzeo (Societa Chimica Italiana – Химическое общество Италии),

Brenda Keneghan (Royal Society of Chemistry – Королевское химическое общество),

Jana Sanyova (Societe Royale de Chimie – Королевское химическое общество),

Hadi Ozbal (Chemical Society of Turkey - Химическое общество Турции),  
Oliver Hahn (Gesellschaft Deutscher Chemiker – Химическое общество Германии),  
Анатолий Ревенко (Научный совет РАН по аналитической химии).

Делегаты от некоторых стран, в частности, Австрии, Сербии и Франции, сообщили, что поддерживают цели встречи, но по разным причинам не смогли принять личное участие в её работе.

После выступлений представителей отдельных стран и обмена мнениями по вопросам повестки встречи было решено изменить название рабочей группы: вместо «Рабочая группа по консервации культурного наследия» принять название «Рабочая группа по химии в области культурного наследия». Причина – в состав рабочей группы (РГ) были включены отдельные члены химических обществ, связанные не только с охраной культурного наследия, но и с археометрией и археологией, работающие в области химии и культурного наследия. Новое название охватывает все области в пределах работы с химией и культурным наследием, в том числе и с охраной.

Рабочая группа – это сообщество представителей EuCheMS обществ, работающих в области химии по культурному наследию. Она организует форумы в области химии и культурного наследия. Рабочая группа базируется в Европе и ставит своей целью объединить родственные институты по всему миру. Она ставит своей целью тесное сотрудничество с профессиональными сообществами по охране культурного наследия, например, ИС, ICOM-СС (Международный комитет консервации и реставрации), ENCoRe и т.д. Рабочая группа ставит своей целью стимулировать и помогать национальным химическим обществам в продвижении интереса и знаний о связи химии и культурного наследия в своих странах.

Решено, что члены РГ будут встречаться ежегодно. Следующее заседание состоится в 2010 г. в Италии, г. Равенна, 4-5 июля. Встреча будет проведена в рамках первого Международного конгресса по химии в области культурного наследия (1-3 июля 2010 г.). Координатор: проф. Rocco Mazzeo, University of Bologna. e-mail: [rocco.mazzeo@unibo.it](mailto:rocco.mazzeo@unibo.it) В 2011 г. состоится встреча в Бельгии, г. Брюссель (конец мая или начало июня). Координатор: д-р Jana Sanyova, Laboratoires IRPA, Belgium. e-mail: [jana.sanyova@kikirpa.be](mailto:jana.sanyova@kikirpa.be). В 2012 г. - в Турции, г. Стамбул. Предполагается провести её в рамках второго Международного конгресса

по химии в области культурного наследия. Координатор: проф. Hadi Ozbal, Department of Chemistry Bogazici University Bebek, Turkey. e-mail: [ozbal@boun.edu.tr](mailto:ozbal@boun.edu.tr). На третьем конгрессе по химии, организуемом EuCheMS в 2010 г. (г. Нюрнберг, Германия, 29 августа - 2 сентября), не будет отдельной секции по химии в области культурного наследия. Участие в этом конгрессе будет на индивидуальной основе.

Члены РГ должны сотрудничать, выполняя существующие проекты, и использовать для их финансирования средства национальных или европейских фондов. Необходимо делать попытки побудить свои национальные химические общества скоординировать свою работу с резолюцией Генеральной Ассамблеи Объединённых Наций, провозгласившей 2011 год Международным годом химии. Так как ЮНЕСКО (и IUPAC) стоят у кормила этого события, это отличная возможность придать гласности связь между химией и культурным наследием.

Проф. Kim Simonsen (Химическое общество Дании) остаётся председателем РГ, для решения текущих задач нет необходимости в организации исполнительного комитета.

А.Г. Ревенко сделал устное сообщение о состоянии работы в области аналитической химии материалов и объектов культурного наследия в России, об Аналитическом центре ИЗК СО РАН и принимал участие в дискуссии. Рабочий язык встречи - английский. Встреча прошла в дружественной атмосфере. Были организованы интересные экскурсии по лабораториям Школы консервации Датской Королевской Академии изящных искусств, музеям и паркам. В ходе встречи, а также в ходе неформальных бесед обсуждались варианты проведения стажировок для студентов старших курсов и аспирантов на взаимной основе, отношение в обществе к специалистам, работающим в области аналитической химии и связанных с охраной культурного наследия и др.

На фото члены рабочей группы по химии в области культурного наследия на фоне конной статуи короля Дании Фредерика V (1746-1766) 1768 г. и королевского дворца на площади Amalienborg в Копенгагене. Пьедестал обрёл новое наружное покрытие из каррарского мрамора в 1998 г., а уже в 2000 г. его поверхность покрыли обширные участки оранжевого и коричневого цвета. Рабочая группа обсуждала химию этого явления. Эта проблема детально рассмотрена в статье Bredal-Jorgensen J. и др. Соли свинца на пьедестале из мрамора – наглядный

пример // Труды международной конференции по соляному выветриванию на зданиях и каменных скульптурах, 22.10.2008 г. Национальный музей Дании, Копенгаген, Дания.



Фото. Слева направо: R. Mazzeo, O. Hahn, A. Ревенко, Н. Ozbal, K. Simonsen, В. Keneghan, J. Sanyova и F. Qzbas.

*Комиссия по издательским делам* подготовила к изданию в 2009 г. три книги: «Химический анализ в медицинской диагностике», редактор-составитель Г.К. Будников, «Внелабораторный химический анализ», редактор-составитель Ю.А. Золотов, и «Биохимические методы анализа», редактор-составитель Б.Б. Дзантиев. Все они - в издательстве «Наука». Подготовлено второе издание сборника «Кто есть кто в российской аналитической химии. Доктора наук», редакторы-составители – Ю.А. Золотов и В.И. Широкова.

*Комиссия по электронно-информационной поддержке совета.* Для разработки онтологии по аналитической химии создана база данных ключевых понятий в виде двуязычного русско-английского глоссария (ее расширение для других языков подразумевается). Разработана структура базы данных, проведено ее наполнение данными из различных официальных документов и выполнено ранжирование данных. Анализ результатов ранжирования (иерархии терминов)

позволяет выявить противоречия и неточности терминологии и дать рекомендации по их устранению (например, необходимость уточнения дефиниций терминов). Имеется в виду, что дефиниции терминов, описывающих понятия более высокого порядка, должны включать базовые термины из глоссария, а не являться произвольным текстом, даже близким по смыслу. Каждому термину присвоен определенный статус, который обеспечивает возможность поиска понятий и терминов в случае нечетко выраженного запроса. База данных будет опубликована в Интернете на MS Windows SharePoint-сайте для ознакомления профессиональным сообществом химиков-аналитиков и в образовательных целях.

***Комиссия по биохимическим и биологическим методам анализа.***

Основные научные результаты, полученные в 2009 г., были представлены на следующих 15 мероприятиях: Пятый Московский международный конгресс «Биотехнология: Состояние и перспективы развития» (Москва); Международная конференция "Biocatalysis-2009" (Архангельск); VII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2009» (Йошкар-Ола); Международная научная конференция по биоорганической химии, биотехнологии и бионанотехнологии, посвященная 75-летию со дня рождения академика Ю.А. Овчинникова (Москва – Пушкино); Международный форум по нанотехнологиям «Роснанотех 09».(Москва); Первая международная научно-практическая конференция «Идентификация фальсифицированных пищевых продуктов. Контроль содержания и безопасности наночастиц в продукции сельского хозяйства и пищевых продуктах» (Москва); VII Международный форум «Молочная индустрия – 2009» (Москва); III Всероссийской конференции с международным участием "Аналитика России 2009" (Краснодар); Всероссийская конференция «Современные методы химико-аналитического контроля фармацевтической продукции» (Москва); Индийско-российское рабочее совещание «Current trends in immunoassay based environment contaminants monitoring» (Москва); Форум «Россия и Германия в едином европейском пространстве. Германно-Российский Биотехнологический Кооперационный Союз» (Москва); Международная конференция “Euroanalysis 2009” (Инсбрук, Австрия); 4-й Международный симпозиум “Recent Advances in Food Analysis” (RAFA-2009) (Прага, Чехия); Международная конференция «NANOFORUM-2009» (Турин, Италия); International

Conference “Instrumental Methods of Analysis. Modern Trends and Applications. IMA09” (Афины, Греция).

**Комиссия по оптическому спектральному анализу** принимала активное участие в организации и проведении 11-го и 12-го Всероссийских семинаров по перестраиваемой диодной лазерной спектроскопии, а также 7-ой Международной конференции по спектроскопии с перестраиваемыми диодными лазерами, TDLS – 7 (13-17 июля 2009, Цермат, Швейцария, ИОФАН), 3-ей Всероссийской конференции «Аналитика России» (27 сентября – 3 октября 2009 г., Туапсе).

**Комиссия по рентгеновским методам** в 2009 г. подготовила специальный выпуск журнала «X-Ray Spectrometry», № 1, 2010 (Special issue X-Ray Spectrometry in Siberia and Mongolia).

**Комиссия по масс-спектрометрии** организовала

- 22 апреля 2009 г., Москва, МВЦ «Крокус-Экспо: Семинар «Масс-спектрометрия» в рамках 7-й Международной выставки аналитического оборудования «А-TESTех’2009» (ЗАО «МВК Сокольники», НСАХ РАН, ВМСО);

- 18 – 22 мая 2009 г., Москва: 3-я Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы (Четвертый съезд ВМСО)» ( ВМСО, РАН, НСАХ, ИНХС РАН, Химический факультет МГУ), 250 участников.

- 25 ноября 2009 г., Москва: семинар «Новые приборы компании JEOL. Масс-спектрометрия без пробоподготовки (ВМСО, компания «Токио Боеки»), 35 участников.

**Комиссия по анализу нефти и газа** провела два семинара

- 30 марта, Москва: Научный семинар: «Манипулирование атомами и электронами: возможности функциональных металлоциклов». Лектор - Жан-Пьер Джукич, доктор, член Национального комитета научных исследований, руководитель лаборатории металлоорганического синтеза в Университете Луи Пастера, Страсбург, Франция (РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, ИОНХ РАН) 50 участников.

- 23 сентября, Москва: Лекция академика В.М. Бузника «Фторполимерные материалы: применение в нефтегазовом комплексе» (РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, ИМЕТ им.А.А. Байкова РАН), 40 участников.

- ЭАА «Экоаналитика»* принимала участие в организации и проведении
- совместно с ООО «ИнфоХимГрупп» на базе кафедры аналитической химии Химического факультета МГУ, Аналитического центра Химического факультета МГУ и ИПЭЭ РАН 6 научно-практических семинаров по темам «Хроматографические методы в анализе биологически активных соединений», «Газовая хроматография», «Хроматографические методы анализа», «Высокоэффективная жидкостная хроматография»;
  - 21 – 27 июня 2009 г., Йошкар-Ола: 7-я Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2009» (Общественный совет при Федеральной службе по надзору в сфере природопользования РФ, НСАХ РАН, ЭАА «Экоаналитика», ФА по образованию РФ, ИОНХ РАН, Марийский ГУ);
  - 1 – 4 декабря 2009 г., Москва: Всероссийская конференция «Современные методы химико-аналитического контроля фармацевтической продукции» (ЭАА «Экоаналитика», Химический факультет МГУ, Компания «Инфохим-групп»);
  - заседание Московского семинара по анализу объектов окружающей среды.

*ААЦ «Аналитика»* организовала и провела заседание Московского семинара «Аккредитация и обеспечение качества аналитических работ» .

### **Центральный регион**

*Воронежский ГУ, кафедра АХ.*

- **22-24 октября, Воронеж:** Организация и проведение III Всероссийской научной школы-семинара с международным участием **«Хроматографические, ионообменные и мембранные процессы»**;
- Издано 6 номеров журнала **«Сорбционные и хроматографические процессы»**

- В диссертационном совете Д 212.038.19 при Воронежском ГУ защищены 4 кандидатских и представлена к защите 1 докторская диссертации по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

**Волгоградский ГТУ.** С использованием оборудования ЦКП в 2009 г. защищено 7 кандидатских диссертаций по химическому профилю; проведено более 1100 исследований на различных приборах Центра.

### Северо-Западное отделение

**ВНИИМ им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА.** Научно-исследовательским отделом госэталонов в области физико-химических измерений ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» организованы 3 семинара **«Применение новых нормативных документов для определения физико-химических свойств и показателей качества природного газа»**; заседание ТК 1.8 «Физико-химия» КОOMET. Сотрудники отдела приняли участие с докладами в 15 семинарах и конференциях (в том числе 5 – международных). Сотрудники отдела участвовали:

- в работе 7-го заседания Объединенного Комитета по эталонам КОOMET.
- в совещании Рабочей группы по Газовому Анализу Консультативного Комитета по Количеству Вещества (Франция, Бразилия)
- в совещании Рабочей группы по Органическому Анализу Консультативного Комитета по Количеству Вещества (Франция)
- в совещании Рабочей группы по Неорганическому Анализу Консультативного Комитета по Количеству Вещества (Франция)
- в совещании Рабочей группы по Биоанализу Консультативного Комитета по Количеству Вещества (Франция)
- в работе Пятого Международного Симпозиума по Газовому Анализу "Газ2009". г.Роттердам, (Голландия)
- в совещании по развитию инфраструктуры метрологии в химии, (Сингапур)
- в совещании по прослеживаемости при испытании материалов с целью уменьшения торговых барьеров, Шанхай (Китай )
- в работе круглого стола по вопросам применения и метрологического обеспечения газоаналитического оборудования в России, г. Пул

(Великобритания). Обсуждались средства метрологического обеспечения средств определения «экзотических» компонентов, таких как диоксид хлора, фосфин, арсин, синильная кислота и т.п.; возможность использования газоаналитических первичных измерительных преобразователей (датчиков) утвержденного типа в составе автоматизированных систем управления (АСУ), не сертифицированных как газоаналитические измерительные системы; возможность поверки стационарных газоаналитических первичных измерительных преобразователей газа без демонтажа непосредственно на объекте.

*Группой компаний ЛЮМЭКС* организовано и проведено

- **2 – 6 февраля**, Санкт-Петербург: Третья научно-прикладная конференция **«Капиллярный электрофорез. Практические приложения метода с использованием систем капиллярного электрофореза «Капель»**, 30 участников.

- **12 - 16 октября**, Санкт-Петербург: Научно-практический семинар **«Анализатор жидкости «Флюорат-02» как универсальный прибор для экологического и санитарного контроля и его дополнительные возможности в составе жидкостного хроматографа «Люмахром»**, 60 участников.

- **16 - 20 ноября**, Санкт-Петербург: Четвертый научно-практический семинар **«Капиллярный электрофорез. Теория. Практика. Реализация в системах капиллярного электрофореза КАПЕЛЬ»**, 45 участников.

### **Северо-Кавказское отделение**

- **27 сентября – 3 октября**, пос. Агой Туапсинского р-на: III Всероссийская конференция **«Аналитика России»** с международным участием (к юбилею Д.И.Менделеева) (РАН, ФА по образованию РФ, НСАХ РАН, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, Кубанский ГУ), 375 участников

- **19 - 23 января**, Пятигорск: 64-ая Региональная конференция по фармации, фармакологии и подготовке кадров (ГОУ ВПО «Пятигорская государственная фармацевтическая академия Росздрава»). 300 участников.

**Пятигорская фармакадемия** приняла участие (по ходатайству Росздравнадзора) в подготовке, рецензировании и редактировании 2-го тома Государственной фармакопеи 12 издания (ГФ XII). Работы выполнены с 22-мя статьями. Внедрение данной работы в практику позволит поднять на более высокий научно-методический уровень требования к качеству лекарственных средств.

### **Уральское отделение**

Организованы и проведены

- **7-11 сентября**, Ижевск: . III. Всероссийская конференция с международным участием **«Химическое разоружение-2009: Итоги и аспекты технологических решений, экоаналитического контроля и медицинского мониторинга «CHEMDET-2009»** (Институт прикладной механики УРО РАН, УрО НСАХ РАН, Удмуртский научный центр УрО РАН, Институт прикладной механики УрО РАН, РХО им. Д.И. Менделеева, 85 участников.

- **27-29 апреля**, Екатеринбург: XIX Российская молодежная научная конференция **«Проблемы теоретической и экспериментальной химии»**, посвященная 175-летию со дня рождения Д.И.Менделеева (УрО РАН, химический факультет Уральского ГУ), 400 участников, 200 докладов.

- **5 марта**, Екатеринбург: Совместный семинар компании *INTERTECH Corporation* и Уральского ГУ **«Оборудование TA Instruments для термоанализа и реологии»**, 50 участников.

- **25 декабря**, Ижевск: **Республиканский семинар-совещание химико-аналитических лабораторий по испытанию нефти** (ГОУ ВПО «Удмуртский государственный университет», кафедра неорганической и аналитической химии), 40 участников

- **2-4 декабря**, Ижевск: **Городской семинар по результатам проведения МСИ среди химико-аналитических лабораторий, в область аккредитации которых входят различные типы вод** (ГОУ ВПО Удмуртский государственный университет, кафедра неорганической и аналитической химии), 23 участника.

## Сибирское отделение

- 11 - 16 октября 2009 г., Новосибирск: 1-я Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» - МИССФМ-2009 (ИК им. Г.К. Борескова СО РАН, Сибирское отделение НСАХ РАН, Научный совет по физико-химическим основам полупроводникового материаловедения РАН), 230 участников

- 30 июня - 4 июля 2009 г, Иркутск: Научный семинар "Современный атомно-эмиссионный анализ и науки о Земле", посвященный 150-ой годовщине создания Бунзеном и Кирхгофом основ атомной спектроскопии (ИГХ СО РАН).

- 4-7 августа, г. Бердск Новосибирской обл., пансионат «Лесная сказка»: X Международный симпозиум «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» (ВМК «Оптоэлектроника». ИНХ СО РАН, СО НСАХ РАН), 100 участников.

### Научный семинар

#### "Современный атомно-эмиссионный анализ и науки о Земле"

И.Е. Васильева

С 30 июня по 4 июля 2009 г. в г. Иркутске Институт геохимии СО РАН провёл научный семинар "Современный атомно-эмиссионный анализ и науки о Земле", посвященный 150-ой годовщине создания Бунзеном и Кирхгофом основ атомной спектроскопии. Председатель – академик РАН М.И. Кузьмин, сопредседатель – д.т.н. И.Е. Васильева, учёный секретарь – к.т.н. Е.В.Шабанова (<http://onznews.wdcb.ru/>, <http://www.igc.irk.ru/>). РФФИ оказал финансовую поддержку мероприятию.

В рамках этого мероприятия также состоялось заседание Иркутского научно-практического семинара по спектроскопии.

Основными целями семинаров стали обсуждение роли и путей развития методов современного АЭА при получении информации о природных и техногенных объектах для наук о Земле, знакомство с современным оборудованием, методологией спектральных исследований и анализа, использованием стандартных образцов состава.

В семинарах приняли участие 75 представителей России, Беларуси и Монголии из 32 академических, отраслевых и производственных организаций и университетов, в том числе академик РАН М.И. Кузьмин, 8 докторов и 27 кандидатов наук, аспиранты и магистранты. В семинаре участвовали сотрудники девяти институтов РАН (Москва, Уральское, Сибирское и Дальневосточное отделения), Института физики и технологии АН Монголии, четырёх университетов (Москва, Иркутск, Екатеринбург, Красноярск). Молодёжь составила 43 % от общего числа участников.

Программа и Тезисы докладов были изданы брошюрой к открытию семинара. Научную программу составили 39 устных докладов, включая сообщения по истории спектроскопии и Иркутской школы спектроскопистов (д.т.н. И.Е.Васильева, к.ф.-м.н. А.И. Кузнецова – ИГХ СО РАН). В 37 докладах обсуждались современная роль аналитических методов в науках о Земле, вопросы аппаратурно-программного развития и применения АЭА различных природных (горные породы, руды, почвы, осадки) и техногенных (руды, вторичное сырьё, сплавы и органические соединения) образцов, в частности, при поисках месторождений полезных ископаемых и их извлечении из вторичного сырья, при проведении экологического мониторинга.

С обзорными докладами выступили А.А. Пупышев "Моделирование для метода атомно-эмиссионной спектрометрии с различными источниками возбуждения спектров: проблемы, результаты, возможности" (ГОУ ВПО "УГТУ-УПИ", Екатеринбург); Н.Б. Зоров "Лазерно-искровая эмиссионная спектрометрия: современное состояние и перспективы использования" (МГУ, Москва); Г.Л. Бухбиндер "Анализ геологических проб методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой" (Intertech Corp., Новосибирск); С.И. Прокопчук "Прошлое, настоящее и будущее сцинтилляционного эмиссионного спектрального анализа", И.Е. Васильева "Развитие способов интерпретации спектров в АЭА" и М.И. Кузьмин "Роль аналитических методов в изучении недр Земли" (ИГХ СО РАН, Иркутск).

Современное спектральное оборудование с использованием лазеров, дуговых, искровых и с индуктивно связанной плазмой источников возбуждения, фотодиодных линеек и матриц для регистрации спектров, с реализацией режима

сцинтилляции и т.д. продемонстрировали сотрудники девяти фирм: ЗАО "Найтек Инструментс" и Представительства компании Horiba в России (Москва), ООО "ВМК-Оптоэлектроника" (Новосибирск), представительства Intertech Corporation (Красноярск, Новосибирск), СП "СОЛАР ТИИ" (Минск), ООО "МОРС" (Троицк), ГУ НПО "ТАЙФУН" (Обнинск), ЗАО "СПЕЦКОМПЛЕКТРЕСУРС2001" (Москва), НИИ прикладной физики при Иркутском ГУ.

Результаты исследований и разработок, вынесенные на обсуждение в докладах участников семинара, отражают мировой уровень развития АЭА и его приложений. Отмечено лидирующее положение Иркутской школы атомно-эмиссионной спектроскопии.

Представленные доклады с разрешения авторов выставлены на сайте ИГХ СО РАН <http://www.igc.irk.ru> и будут доступны до конца 2009 года. Начата публикация материалов семинара в журнале "Аналитика и контроль".

## ПЛАН на 2010 г.

### Конференции в 2010 г. ([www.rusanalytchem.org](http://www.rusanalytchem.org))

**26 – 30 апреля 2010 г.**, пансионат «Клязьма»: **Съезд аналитиков России** (РАН, НСАХ, ААЦ «Аналитика», ИОНХ, ГЕОХИ, ЗАО НТЦ «БиАСеп», ЗАО «МВК»), в рамках которого пройдет **34-я Годичная сессия Научного совета РАН по аналитической химии**. Мероприятие проводится параллельно 8-й международной выставке «Аналитика Экспо 2010» в МВЦ Крокус-Экспо, с посещением выставки.

**28 апреля 2010 г.**, Москва, МВЦ «Крокус-Экспо»: Семинар «**Тенденции развития аналитического приборостроения**» (Комиссия по аналитическим приборам НСАХ РАН, Московский семинар по аналитической химии).

**20 – 24 сентября 2010 г.**, Воронеж: IV Международная конференция «**Экстракция органических соединений**» (РАН, НСАХ, НСНХ, ГЕОХИ, ФА по образованию, Воронежское областное правление РХО им. Д.И. Менделеева, Международный центр образовательных и культурных программ Чикаго, США, Воронежская ГТА) Тел.: (4732)550-762) Факс: (4732)554-267; 553-856); E-mail: [korenman@vgta.vrn.ru](mailto:korenman@vgta.vrn.ru)

**26 сентября – 1 октября 2010 г.**, Туапсе: Всероссийская конференция «**Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез**» (РАН, Комиссия по хроматографии НСАХ РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, Кубанский ГУ, ЗАО НТЦ «БиАСеп»).

**4 – 8 октября 2010 г.**, Новосибирск: **XIX Международная Чернышевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов** и Молодежная школа-конференция «**Физико-химические методы исследования комплексов благородных металлов**» (РАН, НСНХ, НСАХ, НСНОХТ, ИОНХ, ИНХ СО РАН, ИК СО РАН, МГАТХТ, Новосибирский ГУ, РХО им. Д.И. Менделеева) [www.che.intra.net/conferences/chernyaev/](http://www.che.intra.net/conferences/chernyaev/)

**Предложения в план мероприятий совета на 2011 и 2012 гг.**

**2011 г.**

**Апрель, Подмосковье: 35-я Годичная сессия совета, одновременно с выставкой «АналитикаЭкспо 2011»**

**Июнь,.....: Конференция «Экоаналитика»**

**20 – 30 сентября, Волгоград: XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, в рамках которого пройдет Секция по аналитической химии**

**5 – 10 сентября, Москва (пос. Московский): 4-я Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы»**

**Начало октября, пос. Агой Туапсинского р-на: Конференция «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии»**

**2012 г.**

**Апрель, Подмосковье: 4-я Всероссийская конференция «Аналитика России» или Второй съезд аналитиков России параллельно выставке «АналитикаЭкспо 2012»**

**Июнь, Санкт-Петербург: 4-я Всероссийская конференция «Аналитические приборы»**

**Май – июнь, Москва: «Методы анализа и контроля качества воды»**

**Июль, по р. Лене на пароходе: Конференция по спектроскопии высокого разрешения**

**Сентябрь, Самара? :Конференция по аналитической хроматографии**

**Вторая декада октября, Красноярск: IX Конференция “Аналитика Сибири и Дальнего Востока»**

*Комиссия по хемометрике* организует

**- 15-19 февраля 2010 г., Санкт-Петербург: Седьмой международный симпозиум по хемометрике (WSC-7) (ИСАХ РАН, Российское хемометрическое общество, СПбГУ растительных полимеров, Университет Ольборг (ACABS, Дания), ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, ГЕОХИ РАН). Обращаться к Ходыревой**

Надежде Викторовне, тел.+7 (812) 786-58-09 , факс +7 (812) 786-86-00; E-mail: wsc7@chemometrics.ru ;

- **13-14 февраля 2010 г.**, Санкт-Петербург: Школа по хемометрике **"Введение в анализ многомерных данных"** (Российское хемометрическое общество, СПбГУ растительных полимеров). Обращаться к Ходыревой Надежде Викторовне, тел.+7 (812) 786-58-09 , факс +7 (812) 786-86-00

- **14 февраля 2010 г.**, Санкт-Петербург: Курсы по хемометрике **"Хемометрика в среде Excel"** (Российское хемометрическое общество, СПбГУ растительных полимеров, Lappeenranta University (Финляндия)). Обращаться к Ходыревой Надежде Викторовне, тел.+7 (812) 786-58-09 , факс +7 (812) 786-86-00, E-mail: wsc7@chemometrics.ru

*Комиссия по масс-спектрометрии* планирует провести

- 2-4 марта 2010 г., Москва (пос. Московский): школа-семинар «Практические аспекты применения методов газовой хроматографии/масс-спектрометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии/масс-спектрометрии» (ВМСО). Обращаться к Хрущевой Марии Леонидовне, тел.: 939-14-01; E-mail: [vmso@rambler.ru](mailto:vmso@rambler.ru)

- сентябрь 2011 г., Москва (пос. Московский): 4 Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (ВМСО, Химфак МГУ им. М.В. Ломоносова, ИНХС им. А.В. Топчиева РАН). Обращаться к Хрущевой Марии Леонидовне, тел.: 939-14-01; E-mail: [vmso@rambler.ru](mailto:vmso@rambler.ru)

*ЭАА «Экоаналитика»* в 2010 г планирует организовать и провести

- **1-4 июня**, Москва, МВЦ «Крокус-Экспо: Конференция **«Методы анализа и контроля качества воды»** в рамках Международного конгресса и выставки ЭКВАТЭК «Вода. Экология и технология», Обращаться к Залетиной Марине Михайловне, Тел.: 939-41-28;

- **Московский семинар по анализу объектов окружающей среды** (МГУ им. М.В. Ломоносова). Обращаться к Дедкову Юрию Марковичу, E-mail: [j13021936@yandex.ru](mailto:j13021936@yandex.ru) ;

- 6-8 *научно-практических семинаров* по темам «Хроматографические методы в анализе биологически активных соединений», «Газовая хроматография», «Хроматографические методы анализа», «Высокоэффективная жидкостная хроматография», «Хромато-масс-спектрометрия» (совместно с ООО «ИнфоХимГрупп») Обращаться к Залетиной Марине Михайловне, тел.: 939-41-28.

### **Центральный регион**

#### ***Воронежская ГТА***

- 20-24 сентября 2010 г., Воронеж: IV Международная конференция «Экстракция органических соединений» ЭОС-2010 (РАН, НСАХ РАН, НСНХ РАН, ГЕОХИ РАН, ИОНХ РАН, РХО им. Д.И. Менделеева, Международный центр образования и культурных программ, Чикаго (США), Администрация Воронежской области, **Воронежская ГТА**). Ответственный за мероприятие: профессор, д.х.н. Коренман Я.И., Тел.: (4732)550-762) Факс: (4732)554-267; 553-856); E-mail: [korenman@vgta.vrn.ru](mailto:korenman@vgta.vrn.ru)

### **Северо-Западное отделение**

**ВНИИМ им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА** планирует провести очередное заседание ТК 1.8 «Физико-химия» КООМЕТ в мае 2010 (Место проведения - ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»), а также участие в совещаниях Консультативного Комитета по Количеству Вещества

### **Северо-Кавказское отделение**

- 26 сентября – 1 октября 2010 г., пос. Агой Туапсинского района Краснодарского края: Всероссийская конференция «**Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез**» (РАН, НСАХ, Комиссия по хроматографии НСАХ, МГУ им. М.В. Ломоносова, Кубанский ГУ, ЗАО НТЦ «БиАСеп»). Обращаться к Татауровой Ольге Геннадьевне, Тел. (495)922-72-41; Факс (495)939-32-41; E-mail: [info@biasep.ru](mailto:info@biasep.ru)

- 30 мая – 4 июня 2010 г., пос. Агой Туапсинского района Краснодарского края: Семинар – совещание «**Система аккредитации аналитических**

**лабораторий (центров). Стратегия развития»** (ФГУП «Уральский НИИ метрологии», Северо-Кавказское отделение НСАХ РАН, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский центр сертификации сырья, материалов и веществ», Кубанский ГУ). Обращаться к Темердашеву Зауалю Ахлоовичу. Тел.:(861)219-95-71; Факс: (861)219-95-72; E-mail: [analyt@chem.kubsu.ru](mailto:analyt@chem.kubsu.ru)

**- 18 - 22 января 2010 г.,** Пятигорск: **65-я Региональная конференция по фармации, фармакологии и подготовке кадров.** (ГОУ ВПО «Пятигорская государственная фармацевтическая академия Росздрава». Обращаться: Гаврилин М.В. Тел.: 8(87933)2-44-74; факс 8(87933)2-92-67.

### **Уральское отделение**

**- Апрель 2010 года,** Екатеринбург: XX Российская молодежная научная конференция **«Проблемы теоретической и экспериментальной химии»** (УрО НСАХ РАН; Химический факультет Уральского ГУ); Председатель оргкомитета – декан химического факультета УрГУ Черепанов В.А. E-mail

[Vladimir.Cherepanov@usu.ru](mailto:Vladimir.Cherepanov@usu.ru)

**- Декабрь 2010 г.,** Ижевск: **Республиканский семинар для химико-аналитических лабораторий по испытанию нефти** (ГОУ ВПО “Удмуртский ГУ”, кафедра неорганической и аналитической химии). Обращаться к Трубачевой Ларисе Викторовне, тел/факс 8 (3412) 917-386; e-mail: [trub1@udmnet.ru](mailto:trub1@udmnet.ru)

**- Декабрь, 2010г.,** Ижевск: **Городской семинар по результатам проведения МСИ среди химико-аналитических лабораторий** (ГОУ ВПО “Удмуртский ГУ”, кафедра неорганической и аналитической химии). Обращаться к Трубачевой Ларисе Викторовне, тел/факс 8 (3412) 917-386; e-mail: [trub1@udmnet.ru](mailto:trub1@udmnet.ru)

### **Сибирское отделение**

**- Август 2010г.,** Новосибирск: XI Международный симпозиум **«Применение анализаторов МАЭС в промышленности»** («ВМК Оптоэлектроника», ИНХ СО РАН, СО НСАХ РАН).

**- 4 – 8 октября 2010 г.,** Новосибирск: **XIX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов и**

Молодежная школа-конференция «**Физико-химические методы исследования комплексов благородных металлов**» (РАН, НСНХ, НСАХ, НСНОХТ, ИОНХ, ИНХ СО РАН, ИК СО РАН, МГАТХТ, Новосибирский ГУ, РХО им. Д.И. Менделеева) [www.che.intra.net/conferences/chernyaev/](http://www.che.intra.net/conferences/chernyaev/)

### ПАТЕНТЫ

1. Патент № 2269487 «Способ извлечения ванадия (совместная экстракция ванадия (V) и ванадия (IV) ди-2-этилгексилфосфорной кислотой». Авторы – Курбатова Л.Д., Курбатов Д.И.
2. Патент № 2344995 «Способ извлечения ванадия (экстракция ванадия (V) из концентрированных растворов серной кислоты ди-2-этилгексилфосфорной кислотой». Авторы – Курбатова Л.Д., Курбатов Д.И.
3. Патент № 2362226 «Источник тепловых нейтронов» (приоритет 06.12.2007, зарегистрирован 20.07.2009). Авторы Андреев А.В., Боголюбов Е.П., Микеров В.И.
4. Патент № 2366014 «Коллиматор» (приоритет 06.12.2007, зарегистрирован 20.07.2009). Авторы Андреев А.В., Боголюбов Е.П., Микеров В.И. и др.
5. Патент № 2362148 «Радиографическая установка» (приоритет 06.12.2007, зарегистрирован 20.07.2009). Авторы Андреев А.В., Боголюбов Е.П., Микеров В.И. и др.

**НОВЫЕ КНИГИ**  
(см. [www.rusanalytchem.org](http://www.rusanalytchem.org))

1. Золотов Ю.А.. Аналитическая химия: наука, приложения, люди. М.: Наука. 2009. 324 с.
2. Будников Г. К., Евтюгин Г. А., Майстренко В. Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний.. 2010. 416 с. ISBN : 978-5-9963-0199-7. Цена издательства: 286.00 руб.
3. Кристиан Г. Аналитическая химия в 2 т. (пер. с англ.). М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. Серия : Лучший зарубежный учебник. 2009. Т.1. 623 с.
4. Хенце Г. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика.. 2008. 284 с. ISBN : 978-5-94774-357-94..
5. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. Практическое руководство – 3-е изд. перераб. и доп. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний. 2009. 855 с. ISBN 978-5-94774-764-5.
6. Другов Ю. С., Родин А. А. Мониторинг органических загрязнений природной среды. 500 методик : практическое руководство. — 2-е изд., перераб. и доп. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2009.
7. Змитревич А.Г., Пупышев А.А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ ферросплавов. Екатеринбург: УГТУ-УПИ. 2009. 270 с.
8. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 784 с. ISBN 978-5-94836-231-1
9. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я.. Газовая хроматография. М.: Транслит. 2009. 528 с.
10. Яшин Я.И., Рыжнев В.Ю., Яшин А.Я., Черноусова Н.И. Природные антиоксиданты. Содержание в пищевых продуктах и их влияние на здоровье и старение человека. М.: Транслит. 2009. 212 с.
11. Евтушенко Ю.М., Иванов В.М., Зайцев Б.Е., Волянский О.В., Давыдов В.В.. Методы определения функциональных групп в органических соединениях М.: Изд. РУДН.

## БУДУЩИЕ МЕРОПРИЯТИЯ

[www.rusanalytchem.org](http://www.rusanalytchem.org)

Date: 28.02.2010- 05.03.2010; USA

### **Pittcon-2010**

<http://www.pittcon.org/about/index.html>

Date: 17.03.2010- 17.03.2010; United Kingdom

### **Radioanalytical methods for the determination of alpha, beta and gamma emitting radionuclides**

<http://www.rsc.org/ConferencesAndEvents/conference/alldetails.cfm?evid=104014>

Date: 19.04.2010- 23.04.2010; Russia, Dzerjinsk Всероссийская научно-практическая конференция «Хроматография – народному хозяйству»

[Dzer2010@gmail.com](mailto:Dzer2010@gmail.com)

Date: 26.04.2010- 29.04.2010; Russia

### **8-я Международная специализированная выставка Аналитика | Analytica Expo**

[www.analyticaexpo.ru/2010/about](http://www.analyticaexpo.ru/2010/about)

Date: 26.04.2010- 30.04.2010; Russia

### **Съезд аналитиков России «Аналитическая химия - новые методы и возможности»**

[www.rusanalytchem.org/wss2010](http://www.rusanalytchem.org/wss2010)

Date: 27.04.2010; Russia

### **34 сессия НСАХ РАН в рамках Съезда аналитиков России**

[www.rusanalytchem.org/wss2010](http://www.rusanalytchem.org/wss2010)

Date: 26.04.2010- 28.04.2010; USA

### **5th Hands-On Workshop on Making Single Molecule Fluorescence (Lifetime) Measurements Simple**

[www.picoquant.com/\\_sm-us-workshop.htm](http://www.picoquant.com/_sm-us-workshop.htm)

Date: 14.05.2010- 15.05.2010; Беларусь, Минск

### **«Аналитика РБ-2010»**

[www.fhp.bsu.by](http://www.fhp.bsu.by)

Date: 25.05.2010- 26.05.2010; Ireland

### **4th annual Lab-on-a-Chip European Congress**

[www.selectbiosciences.com](http://www.selectbiosciences.com)

Date: 06.06.2010- 10.06.2010; Serbia, Belgrade

### **Second Regional Symposium on Electrochemistry (South-East),**

<http://rse-see.net>

Date: 28.06.2010- 02.07.2010; Italy, Ravenna  
**Chemistry for Cultural Heritage (CHEMCH)**  
[rocco.mazzeo@unibo.it](mailto:rocco.mazzeo@unibo.it)

Date: 07.07.2010- 07.07.2010; United Kingdom  
**15th Biennial National Atomic Spectroscopy Symposium (BNASS)**  
<http://doubletree.hilton.co.uk>

Date: 25.07.2010- 30.07.2010; Australia  
**39th International Conference on Coordination Chemistry**  
<http://iccc2010.eventplanners.com>

Date: 26.07.2010- 28.07.2010; United Kingdom  
**Analytical Research Forum 2010** [www.rsc.org](http://www.rsc.org)

Date: 29.08.2010- 02.09.2010; Germany, Nurnberg  
**3rd EuCheMS Chemistry Congress**  
[www.euchems-congress2010.org](http://www.euchems-congress2010.org)

Date: 29.08.2010- 01.09.2010; USA  
**ITP 2010: 17th International Symposium and Exhibit on Capillary Electroseparation Techniques**  
[www.rsc.org](http://www.rsc.org)

Date: 15.09.2010- 17.09.2010; United Kingdom  
**11th International Symposium on Environmental Radiochemical Analysis**  
[www.rsc.org](http://www.rsc.org)

Date: 15.09.2010- 17.09.2010; PR China, Shanghai  
**Analytica China 2010**  
[www.analyticachina.com](http://www.analyticachina.com)

Date: 19.09.2010- 23.09.2010; Poland  
**15th International Conference on Heavy Metals in the Environment**  
[www.pg.gda.pl](http://www.pg.gda.pl)

Date: 20.09.2010- 24.09.2010; Russia  
**IV Международная конференция «Экстракция органических соединений»**  
[www.vgta.vrn.ru](http://www.vgta.vrn.ru)

Date: 20.09.2010- 25.09.2010; Russia, Vladivostok  
**III Международный симпозиум по сорбции и экстракции**  
[www.ich.dvo.ru/~isse/2010](http://www.ich.dvo.ru/~isse/2010)

Date: 26.09.2010- 01.10.2010; Russia  
**Всероссийская конференция "Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез"**  
<http://biasep.ru>

Date: 04.10.2010- 08.10.2010; Russia  
**XIX Междунар. Черняевская конференция по химии, аналитике и  
технологии платиновых металлов**  
[www.niic.nsc.ru](http://www.niic.nsc.ru)

Date: 06.10.2010- 10.10.2010; Jordan  
**11th Eurasia Conference on Chemical Sciences (EuAsC2S-11)**  
[www.euasc2s-11.ju.edu.jo](http://www.euasc2s-11.ju.edu.jo)

Date: 09.11.2010- 10.11.2010; Italy  
**2nd annual Mass Spec Europe conference and exhibition**  
[www.selectbiosciences.com](http://www.selectbiosciences.com)

Date: 10.11.2010- 12.11.2010; Switzerland  
**27th Montreux Symposium on LC/MS**  
[www.lcms-montreux.com](http://www.lcms-montreux.com)

Date: 22.05.2011- 26.05.2011; Japan  
**IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011 (ICAS-  
2011)** [www.icas2011.com](http://www.icas2011.com)

Date: 11.09.2011- 15.09.2011; Serbia  
**"EUROanalysis 16"**  
<http://www.euroanalysis2011.rs/>

Date: 17.10.2011- 21.10.2011; Chile  
**ISEC 2011 - XIX International Solvent Extraction Conference**  
<http://www.isec2011.com/>

## **СПИСОК ОРГАНИЗАЦИЙ, ПРЕДПРИЯТИЙ И ФИРМ, ПРИСЛАВШИХ МАТЕРИАЛЫ В ОТЧЕТ 2009 Г.**

1. Волгоградский государственный технологический университет (Волгоградский ГТУ), ЦКП
2. ФГУП ВИМС – Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья (Москва)
3. Воронежский ГАУ - Воронежский государственный аграрный университет, кафедра химии факультета агрохимии, почвоведения и экологии
4. Воронежская ГТА - Воронежская государственная технологическая академия, кафедра аналитической химии
5. Воронежский ГУ - Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии
6. Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, кафедра химии
7. Воронежская ГМА - Воронежская государственная медицинская академия, кафедра фармацевтической химии и клинической фармации
8. ФГУП ВНИИМ им Д.И. Менделеева - Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии (Санкт-Петербург)
9. ВМСО - Всероссийское масс-спектрометрическое общество (Москва, МГУ, химический факультет)
10. ВМК «Оптоэлектроника» (Новосибирск)
11. ИГХ СО РАН – Институт геохимии им. А.П. Виноградова, лаборатория оптического спектрального анализа и стандартных образцов (Иркутск)
12. Завод «Красцветмет» (Красноярск)
13. ООО «Газпром ВНИИГАЗ»(Москва)
14. ГЕОХИ РАН - Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (Москва)
  - лаборатория молекулярного моделирования и спектроскопии,
  - лаборатория химических сенсоров и определения газообразующих элементов,
  - лаборатория сорбционных методов,

- центральная лаборатория анализа веществ (ЦЛАВ),
  - лаборатория инструментальных методов и органических реагентов,
  - лаборатория радиохимических и электрохимических методов,
  - лаборатория концентрирования
15. ГИРЕДМЕТ - Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (Москва)
  16. Гохран России (Москва)
  17. Группа компаний «Люмэкс»
  18. Дальневосточный ГУ - Дальневосточный государственный университет (Владивосток), кафедра АХ
  19. ИАиП РАН - Институт аналитического приборостроения (Санкт-Петербург)
  20. ИБХ РАН – Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова (Москва)
  21. ИНБИ РАН - Институт биохимии им. А.Н. Баха, лаборатория иммунобиохимии (Москва)
  22. ИГМ СО РАН - Институт геологии и минералогии Сибирского отделения РАН (Новосибирск)
  23. ИГЕМ РАН - Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (Москва)
  24. ИЗК СО РАН - Институт земной коры Сибирского отделения РАН (Иркутск)
  25. ИК СО РАН - Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН (Новосибирск)
  26. Институт кристаллографии РАН (Москва)
  27. ИМЕТ РАН - Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (Москва)
  28. НТЦ Институт монокристаллов НАН Украины (Харьков)
  29. ИОФАН – Институт общей физики (Москва)
  30. ИППУ СО РАН - Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН (Омск)

31. ИПЭЭ РАН – Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН (Москва)
32. ООО «Институт рентгеновской оптики» (Москва)
33. ИНХ СО РАН - Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН (Новосибирск), аналитическая лаборатория
34. ИНХС РАН - Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева (Москва)
35. ИНЭОС РАН - Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (Москва), лаборатория микроанализа
36. ИОНХ РАН - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (Москва)
  - лаборатория проблем аналитической химии,
  - лаборатории химии благородных и цветных металлов
37. ИОС УрО РАН - Институт органического синтеза Уральского отделения РАН (Екатеринбург)
38. ИХФ РАН - Институт химической физики (Москва)
39. ИФХЭ РАН - Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина (Москва)
40. ИПМ УрО РАН - Институт прикладной механики Уральского отделения РАН (Ижевск)
41. ИПТМ РАН - Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (Черноголовка),
  - лаборатория спектроскопических методов
  - лаборатория ядерно-физических и масс-спектральных
  - методов анализа
42. ИФАВ РАН – Институт физиологически активных веществ (Черноголовка), лаборатория молекулярной токсикологии
43. ИФТТ РАН – Институт физики твердого тела (Черноголовка)
44. Иркутский ГУ - Иркутский государственный университет
45. Институт технической химии Уральского отделения РАН (Пермь)
46. ИХВВ РАН - Институт химии высокочистых веществ (Нижний Новгород)

47. ИБФМ РАН – Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина (Москва), лаборатория биосенсоров
48. ИХТРЭМС КНЦ РАН – Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра (Апатиты)
49. Казанский ГУ - Казанский государственный университет, кафедра аналитической химии
50. Казанский ГХТУ - Казанский государственный химико-технологический университет
51. Кубанский ГУ - Кубанский государственный университет (Краснодар), кафедра аналитической химии
52. Кубанский ГТУ – Кубанский государственный технологический университет (Краснодар), кафедра стандартизации, сертификации и аналитического контроля
53. Липецкий ГТУ - Липецкий государственный технический университет, кафедра химии
54. Марийский ГУ - Марийский государственный университет (Йошкар-Ола)
55. Медицинский центр МОНИКИ
56. МИРЭА – Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики
57. МГУ им. М.В. Ломоносова - Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
  - кафедра аналитической химии (кафедра АХ),
  - кафедра химической энзимологии,
  - кафедра лазерной химии
58. МГАТХТ – Московская государственная академия тонкой химической технологии (Москва), кафедра аналитической химии (кафедра АХ)
59. МРНЦ РАМН – Медицинский радиологический научный центр Российской академии медицинских наук (Обнинск)
60. НПО «Тайфун»
61. Нижегородский ГУ - Нижегородский государственный университет
62. СВКНИИ ДВО РАН – Северо – Восточный комплексный научно-исследовательский институт Дальневосточного отделения РАН (Магадан)

63. НИОХ СО РАН - Новосибирский институт органической химии  
Сибирского отделения РАН
64. НТЦ «Хроматография»- Научно-технический центр «Хроматография»  
(Москва)
65. ООО «Инновационное предприятие «Щёкиноазот»»
66. ООО «Лабметод»
67. ООО «Шибболет»
68. НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины (Харьков)
69. Омский ГУ - Омский государственный университет
70. Орловский ГУ - Орловский государственный университет
71. ОФХБ РАН - Институт биохимии и физиологии растений и  
микроорганизмов (Саратов)
72. Пятигорская фармакадемия
73. РГУ нефти и газа - Российский государственный университет нефти и  
газа им. И.М.Губкина (Москва)
74. РХТУ им Д.И. Менделеева - Российский химико-технологический  
университет (Москва), кафедра аналитической химии (кафедра АХ)
75. Саратовский ГАУ - Саратовский государственный аграрный университет,  
кафедра химии
76. Саратовский ГУ - Саратовский государственный университет,  
- кафедра аналитической химии и химической экологии (кафедра АХ и  
ХЭ),  
- кафедра общей и неорганической химии (кафедра ОНХ)
77. СПбГУ - Санкт-Петербургский государственный университет  
- кафедра аналитической химии (кафедра АХ),  
- кафедра радиохимии,  
- лаборатория газовой хроматографии  
- НИИ химии
78. Томский ГУ - Томский государственный университет
79. Томский ПУ - Томский политехнический университет, кафедра  
физической и аналитической химии (кафедра ФАХ)

80. Удмуртский ГУ - Удмуртский государственный университет (Ижевск),  
кафедра неорганической и аналитической химии (кафедра НАХ)
81. Уральский ГЛТУ - Уральский государственный лесотехнический  
университет (Екатеринбург)
82. Уральский ГУ - Уральский государственный университет (Екатеринбург),  
кафедра аналитической химии (кафедра АХ)
83. Уральский ГЭУ - Уральский государственный экономический  
университет (Екатеринбург)
84. ФГУП "Антидопинговый центр"
85. ЭАА «Экоаналитика» - Эколого-аналитическая ассоциация  
«Экоаналитика» (Москва, МГУ им.М.В. Ломоносова)
86. Электростальский политехнический институт (филиал Московского  
института стали и сплавов)