

Российская академия наук
Отделение химии и наук о материалах

Научный совет
по аналитической химии

Отчет за 2020 год

Москва 2021

Электронный отчет НСАХ РАН

<http://www.wssanalytchem.org/nsakh/SitePages/reports.aspx>

Бюро совета благодарит членов комиссий, отделений совета и организации, представившие материалы в отчет за 2020 г., а также председателей комиссий, принявших участие в обработке поступившего материала

Научный совет благодарит ООО «ВМК Оптоэлектроника» за финансовую поддержку членства совета в Европейской ассоциации химических и молекулярных наук (EuChemS)

Научный совет РАН по аналитической химии

поздравляет председателя совета

академика РАН Ю.А. Золотова

с получением в 2020 г.

государственной награды РФ

Ордена Александра Невского

«За большой вклад в развитие науки и многолетнюю

добросовестную работу»

и

Золотой медали РАН имени Н.С.Курнакова

за цикл работ «Развитие общей методологии аналитической

химии»

Поздравляем лауреатов премии совета за 2020 год

**Премия в номинации
«За существенный вклад в развитие аналитической химии»
не присуждалась**

Молодежные премии 2020 года

присуждены

к.х.н. ШИШОВУ Андрею Юрьевичу

(Санкт-Петербургский государственный университет)

за работы в области применения глубоких эвтектических растворителей в качестве эффективных диспергаторов при проведении дисперсионной жидкостной микроэкстракции

к.х.н. ТОЛМАЧЕВОЙ Веронике Владимировне,

к.х.н. ГОРБУНОВОЙ Марии Владимировне

(МГУ им. М.В. Ломоносова)

за разработку композитов на основе полимеров и наночастиц для концентрирования и определения биологически активных органических соединений

ОГЛАВЛЕНИЕ_Тoc69903824

НАУЧНЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ 2020 Г.....	7
МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	7
Методы определения	7
Спектроскопические методы.....	7
<i>Рентгеновские методы.....</i>	<i>7</i>
<i>Атомно-эмиссионные методы, в том числе с ИСП.....</i>	<i>9</i>
<i>Атомно-абсорбционные методы.....</i>	<i>13</i>
<i>Спектрофотометрические методы.....</i>	<i>15</i>
<i>Методы колебательной спектроскопии</i>	<i>19</i>
<i>Другие спектроскопические методы</i>	<i>25</i>
Масс-спектрометрические и родственные им методы.....	28
Хроматографические и родственные им методы	31
<i>Газовая хроматография.....</i>	<i>31</i>
<i>Высокоэффективная жидкостная (в том числе ионная)</i> <i>хроматография.....</i>	<i>32</i>
<i>Хромато-масс-спектрометрия.....</i>	<i>37</i>
<i>Тонкослойная хроматография.....</i>	<i>48</i>
<i>Капиллярный электрофорез.....</i>	<i>49</i>
<i>Другие хроматографические методы.....</i>	<i>52</i>
<i>Общие вопросы хроматографии. Приборы</i>	<i>54</i>
Электрохимические методы. Электрохимические сенсоры.....	55
<i>Потенциометрия. Ионоселективные электроды</i>	<i>55</i>
<i>Вольтамперометрия. Вольтамперометрические сенсоры</i>	<i>61</i>
Биохимические методы.....	69
Другие методы определения.....	83
Методы разделения и концентрирования.....	84
(без хроматографических).....	84
Общие вопросы пробоподготовки	84
Общие вопросы теории.....	84
Сорбционные методы.....	85
Жидкостная экстракция	96
Другие методы разделения и концентрирования	99
СПОСОБЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ АНАЛИЗА И ОБРАБОТКИ ДАННЫХ	
ОБЩИЕ ПОДХОДЫ К АНАЛИЗУ	104
Анализ в потоке.....	104

Тест-методы и тест-средства анализа	105
Химические сенсоры (без электрохимических).....	108
Наноаналитика.....	112
Микрочипы. Микрофлюидика	115
Локальный анализ	115
Хемометрика, математизация химического анализа	116
Метрология и стандартизация химического анализа	123
ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	126
История и методология аналитической химии. Терминология ..	126
 НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ.....	130
 КНИГИ	151

|

Методы определения

Спектроскопические методы

Рентгеновские методы

Предложен способ оценки диапазона вариации минерального состава силикатных озёрных донных отложений (в кернах) с использованием комплекса методов рентгенофлуоресцентного анализа и рентгеновской дифрактометрии. Способ основан на поиске минимума и максимума содержания стехиометрических минералов, составляющих группы минералов, при условии соблюдения баланса минерального состава и содержания элементов (компонентов) в пробе. Минеральные составляющие определены с помощью качественного рентгенофазового анализа. Содержания основных породообразующих элементов определены методом рентгенофлуоресцентного анализа. Сравнение с результатами количественного рентгенофазового анализа показало, что содержания минеральных групп либо лежат в диапазоне, рассчитанном в процедуре поиска экстремума на основе данных об элементном составе, либо перекрываются с рассчитанным диапазоном в пределах погрешности измерения. Предлагаемый способ прост в реализации, использует общедоступное программное обеспечение MS Excel и может быть полезен для оценки вариации минерального состава по глубине керна в условиях часто имеющего место дефицита материала проб керна, распределяемого между несколькими методами анализа.

Смелый Р.В., Финкельштейн А.Л., Якимов И.С., Амосова А.А., Чубаров В.М. Оценка диапазона вариации минерального состава силикатных озерных донных отложений с использованием данных методов рентгеновской дифракции и рентгенофлуоресцентного анализа // Журнал Сибирского федерального университета. Химия, 2020. 13(2). С. 260-272.

Авторы: Финкельштейн А.Л., finkel@igc.irk.ru; Чубаров В.М., chubarov@igc.irk.ru; Белозерова О.Ю., obel@igc.irk.ru (Иркутск, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, лаборатория рентгеновских методов анализа)

Разработана методика определения рудных (Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) и породообразующих (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti) элементов в океанических железомарганцевых образованиях (конкрециях и корках) методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием спектрометра с волновой дисперсией S4 Pioneer (Bruker AXS, Германия). Сопоставлены два способа подготовки проб: прессование порошковых проб на подложке из борной кислоты и гомогенизация сплавлением с тетраборатом лития. Для каждого способа подготовки проб рассмотрены спектральные наложения линий определяемых элементов в исследуемой области рентгеновского флуоресцентного спектра, способы матричной коррекции (теоретическая и эмпирическая), выбраны оптимальные градуировочные функции. Точность разработанной методики оценена анализом стандартного образца FeMn-1 с аттестованным содержанием рудных элементов и контрольного образца железомарганцевой конкреции, проанализированного аттестованными методиками. Оба способа подготовки обеспечивают удовлетворительные результаты. Методика может быть использована для оценки промышленной значимости океанических полиметаллических конкреций и корок, однако для повышения точности определения каждый элемент требует индивидуального выбора способов пробоподготовки и коррекции матричных эффектов.

Chubarov V.M., Amosova A.A., Finkelshtein A.L. X-ray fluorescence determination of major elements in ferromanganese nodules // X-ray spectrometry, 2020, V. 49 (5). P. 615-621.

Chubarov V.M., Amosova A.A., Finkelshtein A.L. X-ray fluorescence determination of ore elements in ferromanganese formations // Inorganic materials. 2020. V.56 № 12. P. 71-78.

Авторы: Чубаров В.М., chubarov@igc.irk.ru (Иркутск, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, лаборатория рентгеновских методов анализа).

Предложен способ количественного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) многокомпонентных образцов (оксидные руды, лёгкие сплавы и др.), содержащих значительные количества (до десятков масс. %) недетектируемых химических элементов. Развитый подход к существенному снижению систематической погрешности результатов основан на применении новых уравнений связи между отношением интенсивностей характеристических спектральных линий (а также когерентно и некогерентно рассеянного пробой характеристического излучения рентгеновской трубки) и

отношением содержаний аналитов (а также интегрального содержания недетектируемых элементов). Параметры уравнений могут быть найдены как теоретически, так и эмпирически с использованием всего 1-2 образцов сравнения. Предложенная модель эффективно работает как в классическом РФА, так и в режиме полного внешнего отражения первичного монохроматического излучения (РФА ПВО). Не уступая лучшим современным способам количественного РФА в точности, разработанный способ имеет ряд преимуществ: универсальность, более широкие диапазоны определяемых содержаний с использованием одного уравнения связи, более низкая стоимость и высокая экспрессность анализа.

Авторы: Осколок К. В., k_oskolok@mail.ru; Моногарова О.В., Гармай А.В. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии)

Атомно-эмиссионные методы, в том числе с ИСП

Разработан комплекс прямых инструментальных и комбинированных, включающих стадию предварительного концентрирования примесей, методик АЭС-ИСП и МС-ИСП анализа высокочистого кадмия и германия и их оксидов, обладающих уникальными аналитическими характеристиками по числу определяемых аналитов и пределам их обнаружения:

- инструментальные АЭС-ИСП и МС-ИСП методики позволяют определять в кадмии или его оксиде до 50 элементов с ПО в диапазоне от $1 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ % мас. и СКО 10-27 %;

- инструментальные АЭС-ИСП и МС-ИСП методики позволяют определять в германии и его оксиде до 54 элементов с ПО в диапазоне от $1 \cdot 10^{-8}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ % мас. и СКО 10-26 %.

Преимуществом инструментальных методик является простота в осуществлении и экспрессность анализа. Разработанные методики позволяют охарактеризовать материалы чистотой от 4N8(99,998 %) до 5N3(99,9993%).

С целью снижения пределов обнаружения элементов-примесей были разработаны комбинированные методы, включающие вакуумную отгонку для кадмия через слой собственного оксида и реакционную отгонку германия в виде тетрахлорида в двухкамерных автоклавах при СВЧ-нагреве:

- комбинированные АЭС-ИСП и МС-ИСП методики позволяют определять в кадмии или его оксиде до 41 элемента с ПО от $2 \cdot 10^{-10}$ до $3 \cdot 10^{-7}$ % мас. и СКО не более 30 %;
- комбинированные АЭС-ИСП и МС-ИСП методики позволяют определять в германии и его оксиде до 47 элементов с ПО от $n \cdot 10^{-9}$ до $n \cdot 10^{-6}$ % мас. и СКО не более 17 %.

Комбинированные АЭС-ИСП и МС-ИСП методики позволяют охарактеризовать кадмий и германий чистотой от 6N8 (99,99998 %) до 7N8 (99,999998 %).

Лундовская О.В., Цыганкова А.Р., Петрова Н.И., Сапрыкин А.И. Анализ кадмия и его оксида методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Журнал аналитической химии. – 2018. – Т. 73. – №. 9. – С. 680-687.

Medvedev N. S., Lundovskaya O. V., Saprykin A. I. Direct analysis of high-purity cadmium by electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry // Microchemical Journal. –2019. – V. 145. – P. 751-755.

T.Ya. Gusel'nikova, A.R. Tsygankova, and A.I. Saprykin. Analysis of High-Purity Germanium Dioxide by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Reaction Distillation of the Matrix // J. Analyt. Chem. 2020. Vol. 75. № 5. pp. 582–586.

Авторы: Сапрыкин А.И. saprykin@niic.nsc (Новосибирск, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Аналитическая лаборатория)

Для определения химического состава высокочистого германия и его оксида разработан комплекс инструментальных и комбинированных, включающих отгонку основы пробы в виде GeCl_4 , методик анализа.

- Для устранения влияния германия при его концентрации в растворах 30 мг/мл использовали метод внутреннего стандарта (ВС). Опыты «введено-найденно» показали, что с корректировкой по ВС (Be, Dy и Gd) концентрации РЗЭ близи к 1. Для определения Th, Tl и U в качестве ВС использовали Dy. Для определения серы ВС не использовали. ПО аналитов (Ce, Dy, Er, Eu, Ho, I, Ir, La, Lu, Nd, Pd, Pr, Pt, Rh, Ru, S, Sc, Sm, Tb, Th, Tl, Tm, U, Y, Yb) находятся в интервале от 10^{-6} до 10^{-5} % мас. Внутрिलाбораторная прецизионность методики лежит в интервале от 2 до 20 %.
- Для устранения матричного влияния и снижения предела обнаружения аналитов (МПГ, I, S, Th, Tl и U) разрабатывали методику, включающую

отгонку основы в виде GeCl_4 . За счет концентрирования ПО аналитов снижены в 2 – 15 раз, и находятся в диапазоне от 10^{-7} до 10^{-6} % мас. Внутрिलाбораторная прецизионность методики лежит в интервале от 3-17%.

- Инструментальная МС-ИСП методика анализа имеет ограничения при определении: As, Ca, Ga, Fe, K, P, Si, V, Y и Zr из-за интерференций от полиатомных ионов, образующихся в ИСП. Для МС-ИСП определения этих аналитов использовали реакционно-столкновительную ячейку с гелием, что позволило определить As, Fe, Ga, V, Y и Zr с ПО в диапазоне от 10^{-6} до 10^{-4} % мас. и снизить пределы обнаружения Ni, Sc, Sr в 2,5 – 10 раз.

- Комбинированная ИСП-МС методика. Отгонку германия проводили его переводом в GeCl_4 под действием газообразного хлора в проточном реакторе. Для достижения максимальной эффективности концентрирования аналитов были оптимизированы температура отгонки 230 °С и поток хлора через реактор. Изучено поведение аналитов в процессе концентрирования. Установлено, что при отгонке в концентратах сохраняются следующие элементы: Ag, Al, Au, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Hf, Ho, Ir, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nb, Nd, Ni, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Rh, Ru, Sc, Sm, Sr, Tb, Th, Ti, Tm, U, W, Y, Yb, Zn, Zr. Для As, B, Bi, Ga, Hg, In, Mo, Re, Sb, Se, Sn, Ta, Te, Tl, V наблюдаются потери. В настоящее время проводится оценка метрологических характеристик предложенной методики.

Комплекс инструментальных и комбинированных методик ИСП-АЭС и ИСП-МС анализа германия и его оксида обеспечивают характеризацию примесного состава германия от металлургического до полупроводникового качества. Методики внедрены в практику работы аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

Авторы: Сапрыкин А.И., saprykin@niic.nsc (Новосибирск, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Аналитическая лаборатория)

Для определения состава сплавов предложено использовать метод микроплазменной АЭС как альтернативный методам ИСП-АЭС и ДПТ-АЭС. Для построения градуировочных зависимостей используют растворы ГСО. Разработана методика определения 36 элементов-примесей: Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Re, Sb, Si, Sn, Sr, Ta, Te, Ti, V, W и Zr в металлическом цинке и его сплавах на уровне от 10^{-6} – 10^{-3} мас.% со сходимостью не более 10%. Совместно с ИАиЭ СО РАН выполнено исследование аналитических характеристик нового

источника возбуждения спектров на основе азотной микроволновой плазмы для АЭС анализа.

Авторы: Сапрыкин А.И., saprykin@niic.nsc (Новосибирск, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Аналитическая лаборатория).

Для атомно-эмиссионной спектроскопии с источниками на основе газовых разрядов с переносом заряда через границу электролит/плазма доказан молекулярно-селективный (без коллоидного распыления) путь поступления вещества из водного анализа в плазму. Показано, что интенсивность D-линии натрия ниже интенсивности наиболее чувствительных линий Cd и Pb, несмотря на тысячекратное различие концентраций и большое превосходство D-линии в чувствительности. То есть в факеле капельно-искрового разряда над 5 М NaCl почти нет натрия, но наблюдаются линии Cd и Pb. Обнаруженный эффект перспективен для применения как в атомно-эмиссионной спектроскопии, так и в других методах спектрального анализа. Однако главным представляется фундаментальный аспект – возможность селективного переноса вещества через границу жидкость/плазма для концентрированных водных растворов электролитов.

Авторы: Ягов В.В., vladvy@rambler.ru (Москва, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, лаборатория химических сенсоров и определения газообразующих примесей).

Оптимизированы значения операционных параметров атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) (скорость пробоподающего потока аргона, скорость подачи анализируемого раствора в плазму разряда, высокочастотная мощность) для определения примесей мышьяка и сурьмы в материалах, содержащих макроколичества Fe, W, Mo и Cr. Установлено, что использование оптимальных операционных параметров приводит к увеличению интенсивности спектральных линий As I 189.042 нм, Sb I 206.836 нм на 20 и 30% соответственно относительно значений, получаемых в “стандартных” условиях. Средние значения результатов АЭС-ИСП-определения мышьяка и сурьмы в стандартных образцах состава ферровольфрама, ферромolibдена и стали легированной, полученные при оптимизированных операционных параметрах спектрометра, ближе к аттестованным значениям концентрации аналитов. Разброс результатов анализа уменьшен в 2 раза по сравнению со значениями,

полученными с использованием параметров спектрометра, рекомендованных производителем.

Авторы: Майорова А.В., imeturooran@mail.ru (Екатеринбург, Институт металлургии УрО РАН).

Разработаны способы переведения в раствор железорудного сырья - брикетов, агломератов, окатышей, пылей, скрапов и шламов перед анализом методом атомно-эмиссионной спектрометрии, позволяющие существенно сократить общую продолжительность анализа, снизить расход реагентов по сравнению с используемыми в настоящее время ГОСТированными методиками. Обоснованы составы реакционных смесей для полного растворения и алгоритм нагрева пробы в автоклаве, позволяющие эффективно разлагать образцы железорудного сырья для определения Fe_(общ.), SiO₂, P, V₂O₅, TiO₂, Cr₂O₃, Ni, Cu, Zn методом атомной эмиссионной спектрометрии. Обосновано применение кадмия в качестве внутреннего стандарта. Расчетные значения показателя точности П_т, показателя повторяемости П_г, показателя воспроизводимости П_{рл}, полученные в соответствии с Рекомендациями М 24 ИСО, подтвердили соответствие методики регламентированным требованиям, методика рекомендована для применения в производственных лабораториях металлургических предприятий.

Авторы: Ермолаева Т.Н., etn@stu.lipetsk.ru (Липецкий государственный технический университет, кафедра химии).

Атомно-абсорбционные методы

Реализована высокочувствительная схема электротермического атомно-абсорбционного определения селена в питьевой (водопроводной) воде с on-line концентрированием в графитовой печи (ГП) газообразных соединений элемента, полученных УФ-обработкой анализируемого раствора. Использован фотохимический генератор оригинальной конструкции типа "УФ-лампа внутри полого цилиндрического реактора". Оптимизированы условия фотохимической генерации и сорбции газообразных соединений селена. Проведена оценка эффективности ряда перманентных сорбентов-модификаторов на стадии сорбции в ГП: металлического иридия, карбидов вольфрама и циркония, смеси карбидов вольфрама и циркония с активированным углем. Наибольшие аналитические сигналы селена зарегистрированы с использованием графитовых трубок, обработанных

иридием. Аналитическая схема проверена методом введено–найдено, степень извлечения добавки элемента составила 90%. Достигнут предел обнаружения Se(IV) 4.1 нг/л, относительное стандартное отклонение результатов параллельных определений не превышает 4.0% при концентрации Se(IV) в пробе воды 0.1 мкг/мл.

Изучены аналитические характеристики методик определения As, Bi, Pb, Sb, Sn в меди, никеле и сплавах на их основе методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии (ЭТААС) с селективными источниками спектра, дейтериевой коррекцией фона, продольным нагревом графитовой трубкой и методом ЭТААС высокого разрешения с источником сплошного спектра и поперечно нагреваемым атомизатором. Оптимизированы параметры температурной программы атомизатора для обоих вариантов метода атомно-абсорбционной спектроскопии. Выявлено мешающее влияние матрицы исследуемых проб: Cu и Ni существенно искажают аналитические сигналы и обуславливают значительное неселективное поглощение. Установлено, что при построении градуировочных зависимостей с использованием ЭТААС с селективными источниками спектра необходимо вносить в градуировочные растворы добавку матричного компонента, а для варианта ЭТААС высокого разрешения возможно исключить внесение матрицы без увеличения погрешности анализа.

Авторы: Бурьлин М.Ю., burylin@chem.kubsu.ru (Краснодар, Кубанский государственный университет, кафедра аналитической химии).

Разработан комплекс методов атомно-абсорбционного и сорбционно-атомно-абсорбционного определения токсичных элементов (As, Bi, Cd, Pb, Sb, Se, Te) в отработанных автомобильных катализаторах. Разработанный метод основан на электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии с высоким разрешением. Определение Pb осуществляется в диапазоне 0,0005-0,5% мас. с относительным стандартным отклонением (ОСКО) <3%, при определении As, Bi, Cd, Sb, Se, Te в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ мас.%. достигнуто ОСКО <4% после их сорбционной экстракции гранулированным гетероцепным полимером S, N-содержащим гибридным сорбентом. Продемонстрировано количественное (степень сорбции 95-100%), экспрессное (40 минут) и одновременное извлечение аналитов. Разработанный комплекс методов показал свою эффективность

применительно к анализу 33 образцов отработанных автокатализаторов и продемонстрировали надежность, простоту и высокие метрологические характеристики (повторяемость и промежуточную прецизионность). Правильность экспериментальных результатов была подтверждена результатами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Авторы: Барановская В.Б., baranovskaya@list.ru ; Еськина В.В. (Москва, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности).

Для определения Pt, Pd, Rh, Ag в технологических растворах на основе свинца разработана ЭТА-ААС методика.. Градуировку выполняли с использованием растворов сравнения с концентрацией аналитов 1 г/л. ПО: Pt, Pd, Rh и Ag составляли 1, 0.2, 1 и 0.04 мкг/мл, соответственно.

Предложен способ предварительного концентрирования органических соединений ртути PhHg^+ и CH_3Hg^+ , а также Hg^{2+} с использованием твердофазной экстракции (ТФЭ) на металлорганических полимерах UiO-66 ($[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COO}^-)_2)]$), модифицированных цистеином и без модификации. Особенность методики состоит в том, что определение химических форм ртути методом ЭТА-ААС производится путем термической десорбции (ТД) непосредственно из сорбента. Оптимизированы условия проведения ТФЭ, ТД и определения ртути методом ЭТА-ААС. Пределы обнаружения химических форм ртути составляют 0,06 мкг/л. Благодаря высокой селективности процедуры ТФЭ на металлорганических полимерах UiO-66, присутствие Ca, Na, Mg, Cd и Pb не оказывает влияния на результаты анализа.

Авторы: Сапрыкин А.И. saprykin@niic.nsc (Новосибирск, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Аналитическая лаборатория).

Спектрофотометрические методы

Продолжено изучение окисления растительного масла в ходе высокотемпературного (190⁰С) воздействия. За процессом окисления следили по изменению УФ-спектров поглощения гептановых растворов масла в области 200-235 нм. Установлено, что, начиная с 3 час нагрева, в спектрах

появляется заметное поглощение в области 230-235 нм, характерное для продуктов окисления масел - гидропероксидов. После 12 часов нагрева поглощение в данной области перестает увеличиваться, что свидетельствует об установлении в системе равновесия. Степень окисленности (α_{ox}) вычисляли по разработанному ранее алгоритму – методом множественной линейной регрессии (МЛР) с применением двух наборов коэффициентов - исходного масла и окисленного. Установлено, что α_{ox} нелинейно меняется с увеличением времени термообработки. Выявлена корреляция между α_{ox} и отношением оптических плотностей при двух длинах волн – одной из области поглощения окисленных структур (220-235нм), другой - из области поглощения триглицеридов масла (200-210 нм). В интервале значений A_2/A_1 от 0,1 до 0,7 зависимость α_{ox} от A_2/A_1 носит линейный характер. Наибольшие коэффициенты линейной корреляции ($R_2 = 0,97$) имеют зависимости степени окисления от отношения A_2/A_1 при длинах волн: 221/202, 226/202, 231/202 нм. Корреляционные уравнения во всех случаях имеют вид: $\alpha_{ox} = a(A_2/A_1) - b$. Предложен новый, упрощенный способ оценки степени окисленности масла с помощью значений A_2/A_1 при выбранных длинах волн (221/202, 226/202, 231/202 нм) и коэффициентов корреляционных уравнений с последующим усреднением результатов. Значения степени окисленности, вычисленные по предложенному способу и с применением метода МЛР, различаются между собой не более чем на 10-15 %отн.

Авторы: Власова И.В., vlaso-iri@yandex.ru (Омский государственный университет, кафедра аналитической химии).

Разработаны схемы получения чувствительных материалов, содержащих иммобилизованный комплекс железа(III) с 1,10-фенантролином (пленок на основе поливинилового спирта, бумаг, ксерогелей на основе оксидов кремния и титана). Изученные способы иммобилизации увеличивают стабильность комплекса. Выбраны условия восстановления иммобилизованного железа(III), сопровождающегося изменением окраски материала.

В качестве способов детектирования аналитического сигнала для пленок на основе поливинилового спирта выбрана спектрофотометрия в микропланшетном варианте, для бумаг - спектроскопия диффузного отражения и анализ цвета изображений с использованием RGB-модели, для ксерогелей - твердофазная спектрофотометрия. Возможности полученных чувствительных материалов продемонстрированы определением L-ДОФА

(пленки на основе поливинилового спирта, бумаги) в синтетических биологических жидкостях; галловой, аскорбиновой кислот и сульфита (ксерогели на основе оксидов кремния и титана, бумаги) в напитках.

С использованием в качестве чувствительного материала кремний-титанового ксерогеля разработана методика твердофазно-спектрофотометрического определения КПАВ в рабочих растворах и смывах дезинфицирующих средств на основе бензалкония.

Авторы: Моросанова Е.И., emorosanova@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии).

Предложен способ количественного определения новокаина (38 – 4800 нг/мл), включающий обработку анализируемой пробы растворами органического реагента и додецилсульфата натрия (ДДС), добавление цитратного буферного раствора, фотометрирование и определение содержания новокаина по градуировочной кривой, отличающийся тем, что в качестве органического реагента используют водный раствор 4-диметиламинобензальдегида (ДМАБА), полученный его диспергированием в растворе ДДС, добавляют полученную смесь ДМАБА и ДДС к анализируемой пробе в количестве $4 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-3}$ М и $3 \cdot 10^{-3}$ – $1,4 \cdot 10^{-2}$ М соответственно, а после добавления цитратного буферного раствора дополнительно к пробе добавляют водно-мицеллярный раствор Тритона X-114 в количестве $2 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ М. и насыщенный раствор NaCl (0,5 – 1,0 М), после чего отделяют центрифугированием мицеллярно-насыщенную фазу и разбавляют цитратным буферным раствором (рН 2,5 - 3,5).

Авторы: Доронин С.Ю., doroninsu@mail.ru (Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, кафедра аналитической химии и химической экологии).

Для понимания механизма сорбции, который реализуется на поверхности дитиооксамидированного полисилоксана во время сорбции ионов благородных металлов, исследованы условия комплексообразования в системе рубановодородная кислота (РВК) – ион металла (палладия, платины) – сульфонол (ПАВ). Определены показатели кислотности среды, время установления равновесия и соотношение РВК:Ме, способствующие наиболее полному связыванию иона металла в комплекс. Сделаны

предположения о составе и строении образуемых комплексных соединений на основании полученных результатов. Результаты исследований подтвердили изменение степени окисления ионов платины в процессе комплексообразования с РВК из +4 до +2.

Авторы: Холмогорова А.С., anastasiasergeevna@urfu.ru; Неудачина Л.К., Ludmila.Neudachina@urfu.ru (Уральский Федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Институт естественных наук и математики, кафедра аналитической химии и химии окружающей среды).

Обсуждены некоторые аспекты спектрофотометрического определения белков в биологических жидкостях, в частности, особенности методики, основанной на реакции белков с бромпирогаллоловым красным (БПК), важнейшим преимуществом которого является высокая и одинаковая чувствительность красителя к белкам альбуминовой и глобулиновой фракций, что позволит минимизировать погрешности, возникающие за счет несовпадения белкового состава анализируемых проб и используемых градуировочных растворов. Стабильность оптических и аналитических свойств растворов реагента изучена с использованием критериев Фишера и Стьюдента при различных температурах хранения растворов, содержащих в качестве стабилизатора этанол или бензоат натрия.

Авторы: Темердашев З.А., temza@kubsu.ru (Краснодар, Кубанский государственный университет, кафедра аналитической химии)

Для изучения антииреоидных свойств серосодержащих аминокислот цистеина и метионина и трипептида глутатиона была проведена оценка кинетических и термодинамических параметров взаимодействия аналитов с анионными комплексами иода (I_3^- и I_2Cl^-). Максимальной, сопоставимой с константами скоростей физиологических процессов, является константа скорости второго порядка между цистеином и трийодидом. Антиоксидантная активность цистеина и глутатиона была оценена методом кинетической спектрофотометрии с использованием реакционной константы скорости второго порядка с хромоген-радикалом 2,2'-дифенил-1-пикрил-гидразилом (ДФПГ) и величины времени реакционного полупревращения в спиртовых средах. Антиоксидантные свойства цистеина и глутатиона, проявляемые ими в реакции с ДФПГ, были использованы для разработки простого и

чувствительного метода количественного определения исследуемых соединений с использованием константы скорости псевдопервого порядка. Изучение реакции аналитов с хромоген-радикалом позволило оценить их антирадикальную активность средствами спектрофотометрического анализа, дополненного ВЭЖХ.

Авторы: Черновьянц М. С., chernov@sfedu.ru; Колесникова Т. С. (Ростов-на Дону, Южный федеральный университет, кафедра аналитической химии).

Методы колебательной спектроскопии

Разработаны подходы к неdestructивному качественному и количественному анализу сложных гетерофазных систем на примере почв и наноалмазов с использованием методов оптоакустической (ОА) ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием, а также ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием с нарушенным полным внутренним отражением (НПВО). Осуществлен подбор параметров регистрации ОА- и НПВО-ИК-спектров для почв и наноалмазов, и проведена оценка их влияния на интенсивность полос получаемых спектров и соотношения сигнал/шум. Исследовано влияние пробоподготовки на ОА- и НПВО-ИК-спектры почв. Произведена оценка метрологических характеристик ОА- и НПВО-ИК-спектроскопии для почв и наноалмазов, проведены структурно-групповой анализ выбранных систем и количественное сравнение спектров. Показано, что предварительное фракционирование положительно сказывается на качестве ОА-ИК- и НПВО-ИК-спектров почв и наноалмазов. Наблюдается улучшение соотношения сигнал/шум характеристических полос поглощения и воспроизводимости формы полос, положения максимумов и интегральные площади полос становятся более стабильными. Использование отличительной особенности ОА-спектроскопии — варьирования глубины проникновения излучения — также улучшает качество ИК-спектров почв и наноалмазов, увеличивая соотношение сигнал/шум с глубиной.

При использовании предварительного фракционирования и совместного применения ОА-ИК и НПВО-ИК-спектроскопии при анализе почв сравнили возможности этих методов для неdestructивного качественного анализа. ОА-ИК-спектроскопия продемонстрировала лучшие результаты — она позволяет достоверно и с меньшей погрешностью регистрировать большее число характеристических полос поглощения, при

этом ранее не обнаруженных в ИК-спектрах таких объектов. Качественный анализ наноалмазов и отнесение характеристических полос при помощи ОА-ИК-спектрометрии с последующим сравнением ОА- и НПВО-ИК-спектров доказали возможность экспрессного и неdestructивного анализа их поверхности. ОА-ИК-спектрометрия позволяет зарегистрировать дополнительные полосы поглощения, не проявляющиеся в НПВО-ИК-спектрах.

Авторы: Проскурнин М.А., proskurnin@gmail.com ; Волков Д.С. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии. лаборатория спектроскопических методов анализа).

Проведены исследования по применению медных наночастиц (МНЧ) в качестве замены материалов на основе благородных металлов при определении цефалоспориновых антибиотиков в моче с использованием спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). Синтез МНЧ оптимизирован для достижения максимального аналитического сигнала, а микроволновый нагрев использован для увеличения скорости реакции и улучшения гомогенности конечных МНЧ. Цефтриаксон, цефазолин и цефоперазон использовали в качестве аналитов, представляющих практический интерес. Использование градуировочных графиков в виде изотерм адсорбции Фрейндлиха позволило получить линейные градуировочные зависимости. Рассчитанные пределы обнаружения для всех аналитов ниже минимальных концентраций, требуемых для проведения ТЛМ. Сравнение МНЧ с наночастицами серебра и золота (СНЧ и ЗНЧ, соответственно) подтвердило, что МНЧ конкурентоспособны и обеспечивают высокую эффективность усиления КР спектров. Несмотря на достаточно низкую временную стабильность МНЧ по сравнению с СНЧ и ЗНЧ, использование свежеприготовленных МНЧ позволило достичь удовлетворительной правильности анализа (93–107%). Учитывая короткое время анализа (<20 мин, включая синтез МНЧ и ГКР измерения с использованием портативного КР спектрометра), низкую чувствительность к присутствию основных внутренних компонентов мочи и удовлетворительные метрологические характеристики, разработанный протокол определения цефалоспориновых антибиотиков в моче подходит для использования в ходе ТЛМ.

Markina N.E., Ustinov S.N., Zakharevich A.M., Markin A.V. Copper nanoparticles for SERS-based determination of some cephalosporin antibiotics in spiked human urine // Analytica Chimica Acta, 2020, Vol. 1138, P. 9-17.

Разработан ГКР-активный сорбент на основе оксида алюминия со встроенными наночастицами серебра (ОА-СНЧ), который использован для твердофазной экстракции (ТФЭ) и ГКР определения (протокол ТФЭ-ГКР) противоопухолевого препарата метотрексата (МТК) в моче. МТК имеет сильный ГКР сигнал только в щелочной среде, что затрудняет его определение в моче из-за сильного фонового сигнала, вызванного присутствием креатинина. Применение этапа ТФЭ позволило очистить и сконцентрировать аналит, делая возможным его определение. Также, применение одного и того же материала для ТФЭ и ГКР анализа позволило упростить и ускорить процедуру анализа. Использование стадии разбавления мочи с аналитом перед проведением ТФЭ-ГКР предложено для достижения максимальной надежности анализа путем уменьшения разброса фонового сигнала между мочой, собранной в утреннее и дневное время. Дополнительно проведены физико-химические исследования для оценки влияния основных внутренних компонентов мочи (солей, мочевины, креатинина) и их смесей на аналитический сигнал. Оптимизированный протокол анализа позволяет определять МТК в моче человека в диапазоне концентраций, необходимом для клинического анализа (20–300 мкг/мл), с удовлетворительной точностью (sr 11–19%), правильностью (97–104%) и пределом обнаружения (4.2 мкг/мл).

Markina N.E., Zakharevich A.M., Markin A.V. Determination of methotrexate in spiked human urine using SERS-active sorbent // Analytical and Bioanalytical Chemistry 2020, Vol. 412, P. 7757-7766.

Разработана методика совмещения жидкость-жидкостной экстракции (ЖЖЭ) и ГКР с целью уменьшения фонового сигнала при определении в моче сульфаметоксазола (СМЗ), антибактериального препарата класса сульфаниламидов. Эффективность и надежность ЖЖЭ-ГКР анализа изучены с использованием образцов мочи здоровых добровольцев с искусственным добавлением СМЗ. Дополнительно проведена проверка протокола анализа с использованием образцов мочи онкологических больных. Результаты проверки подтверждают применимость протокола анализа для количественного терапевтического лекарственного мониторинга вследствие (i) сильного подавления фонового ГКР сигнала в результате ЖЖЭ, разбавления и регулировки pH, (ii) удовлетворительной чувствительности с

пределом обнаружения 1.7 мкг/мл и (iii) простой и относительно быстрой (~30 минут) пробоподготовке образцов.

Markina N.E., Markin A.V., Weber K., Popp J., Cialla-May D. Liquid-liquid extraction-assisted SERS-based determination of sulfamethoxazole in spiked human urine // Analytica Chimica Acta, 2020, Vol. 1109, P. 61-68.

Авторы: Маркин А.В., av_markin@mail.ru (Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, кафедра общей и неорганической химии).

Изучена возможность применения методов спектроскопии (ЯМР, ИК-спектроскопии) в сочетании с хемометрической обработкой данных для классификации образцов гепарина по различным параметрам. ЯМР спектроскопическое изучение позволило разделить на группы образцы инъекций гепарина, с различными характеристиками (происхождением, молекулярной массой, присутствием добавок, а также уровнем антикоагулянтной активности). Показано, что анализ образцов гепарина методом ИК спектроскопии является альтернативным подходом, перспективным при проведении скрининговых исследований. Применение классификационных хемометрических алгоритмов (SIMCA, ПЛС) для анализа данных ИК спектроскопии позволило успешно определить качественных характеристики (производителя, содержание основного вещества и примесей, фармакологическую активность, животное происхождение) для образцов активного фармацевтического ингредиента гепарина, а также инъекций гепарина в виде готовых лекарственных форм. Предлагаемый подход на основе многомерного моделирования ИК профиля исследуемого объекта носит универсальный характер, и может быть рекомендован для анализа различных фармакологических препаратов.

Monakhova, Y.B., Diehl, B.W.K. A procedure for calibration transfer of DOSY NMR measurements: An example of molecular weight of heparin preparations, J. Chemometrics, 2020, 34(4), e3210.

Burmistrova N.A., Diehl B.W.K., Soboleva P.M., Rubtsova E., Legin E.A., Legin A.V., Kirsanov D.O., Monakhova Y.B. Quality Control of Heparin Injections: Comparison of Four Established Methods, Anal Sci. (Accepted).

Burmistrova N.A., Soboleva P.M., Monakhova Y.B. Is infrared spectroscopy combined with multivariate analysis a promising tool for heparin authentication? J Pharm Biomed Anal. (Accepted.)

Авторы: Монахова Ю.Б., Yul-monakhova@mail.ru; Бурмистрова Н.А. naburmistrova@mail.ru (Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, кафедра общей и неорганической химии).

Методом ИК-Фурье спектроскопии с применением элементного анализа исследован термораспад синтезированных впервые углеводных конъюгатов (маннозиламинов) п-аминоацетанилида, перспективных в качестве антиокислительных агентов в полимерной и пищевой промышленности. Динамика изменения структурно-группового состава в процессах термоокислительной деструкции аминоконъюгатов изучена в инертных органических и минеральных средах, что позволило регистрировать спектры непосредственно в динамике испытаний на бромидных подложках. Анализ профилей спектральных полос подтвердил образование сложноэфирных и лактонных структур в ходе процессов, что позволило уточнить механизмы начальных стадий трансформации маннозиламинов. Параллельно в ходе экспериментов установлена антиоксидантная активность синтезированных продуктов в реакциях липидного окисления, подтвержденная количественной обработкой ИК-Фурье.

Авторы: Черепанов И.С., cherchem@mail.ru (Ижевск, Удмуртский государственный университет, кафедра фундаментальной и прикладной химии).

¹Созданы сенсорные системы на основе природных материалов (коллагена и хитозана) для обнаружения и определения L-гидроксипролина как маркера биодegradации коллагена (биорезорбируемого материала медицинского назначения) и фенолов (экоотоксикантов) в воздухе методами абсорбционной спектроскопии, КР и ИК спектроскопии. Для проведения процесса биодegradации коллагена подобраны параметры, воспроизводящие условия воспалённых тканей организма человека. Выбраны условия проведения индикаторной реакции перевода L-гидроксипролина в окрашенное соединение в присутствии клостридиальной коллагеназы и условия проведения процесса биодegradации коллагена. Предел обнаружения биополимера спектрофотометрическим методом 0.050 мг/мл (~175 нМ). Показана принципиальная возможность использования ИК- и КР-

спектроскопии для определения степени биodeградации коллагеновой мембраны без предварительной пробоподготовки (деструкции образца). Продемонстрирована возможность определения фенольных соединений в воздухе в виде основания Шиффа в пленке хитозана методами ИК- и КР-спектроскопии на уровне ПДК и ниже.

²Проведен поиск и изучение новых индикаторных систем для мультиплексного определения фенольных и гетероциклических азотсодержащих соединений (ГАС) методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) в средах различной полярности. Предложен подход к определению методом спектроскопии ГКР кислород- и азотсодержащих маркеров качества нефтепродуктов, основанный на образовании ими окрашенных комплексов с переносом заряда с рядом подобранных π -акцепторов: 2,3-дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохиноном (ДДХ) или 7,7,8,8-тетрацианохинодиметаном (ТЦХМ) и иодом для фенолов и ГАС соответственно. Разработан планарный сенсорный элемент для регистрации аналитического сигнала методом спектроскопии ГКР, состоящий из аэрозольно распыленных на шероховатую поверхность стеклянной пластинки наночастиц серебра, покрытых слоем хитозана с иммобилизованным π -акцепторным соединением. На основе предложенного подхода разработаны методики определения в двухкомпонентных модельных растворах в изооктане: *o*-хлорфенола в присутствии *n*-хлорфенола, фенола, *m*-крезола в присутствии *o*-крезола, 2,5-диметилфенола в присутствии 2,6-диметилфенола, 2,6-диметилфенола в присутствии 2,5-диметилфенола. Использование указанного подхода обеспечивает требуемую селективность определения изомерных фенольных соединений в их двухкомпонентных смесях. Метод определения гетероциклических азотсодержащих соединений в неполярных матрицах потенциально может быть использован для суммарного определения актуальных аналитов в виде комплексов с переносом заряда с иодом.

Авторы: ¹Веселова И.А., irina.veselova@mail.ru; Капитанова О.О., olesya.kapitanova@gmail.com

²Веселова И.А., irina.veselova@mail.ru; Еремина О.Е., olga.vashkinskaya@gmail.com, Капитанова О.О., olesya.kapitanova@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория биоаналитических методов и оптических сенсорных систем).

Другие спектроскопические методы

Выявлены механизмы нековалентного взаимодействия карбоцианиновых красителей с низкомолекулярными органическими аналитами. Один из них реализуется для заряженных аналитов молекулярной массой 300–700 Да, способных образовывать несколько водородных и/или ионных связей и требует присутствия ПАВ, заряженного противоположно аналиту и вводимого в предмицеллярной концентрации. В этих условиях образуются интенсивно флуоресцирующие в ближней ИК-области спектра тройные агрегаты (частицы размером порядка 100 нм), содержащие аналит, ПАВ и гидрофобный карбоцианиновый краситель. Исходно краситель присутствует в виде нефлуоресцирующих наночастиц, а при добавлении аналита, по-видимому, внедряется в образованные углеводородными радикалами ПАВ гидрофобные домены агрегатов. Селективность сигнала определяется соответствием зарядов аналита и ПАВ, возможностью образования аналитом множественных связей, а также природой ПАВ и карбоцианина (флуоресцирующие агрегаты образуются не всеми ПАВ и не любыми красителями). Показана возможность прямого определения неомицина в моче с пределом обнаружения 4×10^{-5} М.

Второй механизм включает специфическое взаимодействие красителя с метамизолом (дипироном) или гентамицином, также происходящее в присутствии ПАВ, однако в этой роли выступает исключительно цетилтриметиламмоний. В образующемся тройном комплексе наблюдается разгорание полосы эмиссии красителя при 490 нм и тушение ИК-полосы (720 нм). Нековалентный характер комплекса подтверждается данными спектроскопии ПМР и МАЛДИ-МС. Определение метамизола в водном растворе возможно в диапазоне 5×10^{-7} – 5×10^{-4} М с sr 0.04 при использовании визуализатора в качестве флуориметра.

В качестве перспективы развития методов, основанных на агрегации, названа возможность использования вместо ПАВ иных противоионов, в том числе комплементарных аналитам, что должно расширить круг определяемых органических соединений.

Авторы: Беклемишев М.К., beklem@inbox.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория биоаналитических методов и оптических систем).

Изучены возможности использовать мини-спектрофотометр – калибратор мониторов для регистрации люминесценции. Выбран тип кюветы и условия измерений, обеспечивающие наилучшее соотношение сигнал/шум. Показано, что по чувствительности калибратор мониторов не уступает лабораторному флюориметру, а по абсолютным пределам обнаружения в ряде случаев превосходит его.

Авторы: Дмитриенко С.Г., dmitrienko@analyt.chem.msu.ru;
Апяри В.В., apyari@mail.ru; Горбунова М.В., masha13_1992@mail.ru;
Золотов Ю.А., zolotov@analyt.chem.msu.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования).

Показана принципиальная возможность проведения одновременного двухкомпонентного анализа с использованием офисного планшетного фотосканера при установлении элементного состава металлического сплава. При определении хромофоров с широкополосными оптическими спектрами поглощения точность результатов цветометрического анализа незначимо отличается от точности результатов спектрофотометрического анализа способом Фирордта.

На основе предметов бытового назначения созданы измерительные боксы, позволяющие определять хромофоры и люминофоры в различных объектах с помощью фотокамеры смартфона. Стоимость таких измерительных боксов не превышает нескольких сотен рублей. Предложенные устройства могут быть эффективно использованы для лабораторных работ по аналитической химии в малобюджетных образовательных учреждениях.

Авторы: Осолок К.В., k_oskolok@mail.ru; Моногарова О.В., Гармай А.В. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии; лаборатория спектроскопических методов анализа).

Количественный ЯМР анализ (qNMR) обычно выполняется с помощью внутреннего или внешнего стандарта. Нами была предложена простая альтернатива этим стандартным подходам с использованием сигнала ЯМР других активных ядер калибровочного соединения. Например, для любого произвольного соединения количественное ЯМР определение может быть основано на отнесении его концентрации к концентрации растворителя,

имеющего сигналы 1H и 2H. Для этого необходимо оценить уровень дейтерирования используемого дейтерированного растворителя. Метод применен для определения уровней дейтерирования в различных растворителях (MeOD, ACN, CDCl₃, ацетон, бензол, DMSO-d₆). Изопропанол-d₆, содержащий определенное количество дейтронов и протонов, был использован для стандартизации. Были рассчитаны метрологические характеристики подхода (точность, воспроизводимость и другие). Результаты показали, что подход может быть использован в рутинной практике, оценен бюджет неопределенности. В целом, этот подход, использующий стандартизацию с помощью 2H сигнала, отличается меньшей пробоподготовкой и неопределенностью количественного определения. Он может быть рекомендован для применения в различных областях (определение чистоты образцов стандартного состава, судебная экспертиза, фармацевтический анализ и т.д.).

Novel approach of qNMR workflow by standardization using 2H integral: Monakhova, Y.B. , Diehl, B.W.K. Application to any intrinsic calibration standard, Talanta, 2021, 222, 121504.

Авторы: Монахова Ю.Б., Yul-monakhova@mail.ru (Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского, Институт химии, кафедра общей и неорганической химии).

Предложена новая трактовка явления комбинационного рассеяния света (КР). Показано, что появление линий спектра КР можно описать, как результат переходов между виртуальным состоянием и стационарными уровнями молекулы. Разработана процедура построения волновой функции виртуального состояния. Получено выражение для матричного элемента оператора дипольного момента, определяющего вероятность переходов. Разработан алгоритм расчёта спектров КР, отвечающий новому подходу.

Авторы: Грибов Л.А., L.Gribov@mail.ru ; Баранов В.И. (Москва, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, лаборатория молекулярного моделирования и спектроскопии).

Масс-спектрометрические и родственные им методы

Разработаны подходы к количественному анализу сенсорных наноматериалов на основе диоксида олова с добавками Au, Pd, AuPd, оксидов хрома и рутения методом ИСП-МС. Разработана методика автоклавного микроволнового разложения Au/SnO₂, Pd/SnO₂, AuPd/SnO₂, RuO_x/SnO₂. Разработана методика определения Au, Pd, Ru, Cr и Sn с Sr 0,05–0,07. Предложен способ изучения распределения добавок Cr между объемом и поверхностью SnO₂, основанный на применении реагента 1%-й KSCN в 25%-м NH₃ для перевода хрома с поверхности в раствор в форме устойчивого комплекса NH₄[Cr(NCS)₄(NH₃)₂], и полного разложения образцов сплавлением с Na₂CO₃ с последующим определением методом ИСП-МС. Исследованы возможности неразрушающих методов анализа НИ-ВР-ЭТААС и микро-РФА для анализа материалов состава RuO_x/SnO₂ (1 масс.% Ru) и SnO₂–Cr без пробоподготовки. Показано, что определение добавок Cr и Ru методом НИ-ВР-ЭТААС возможно с применением суспензий на основе КМЦ, при этом требуется подбор модификаторов для определения Sn. Установлено, что для получения правильных результатов определения аналитов методом микро-РФА необходимо использовать результаты, полученные методом ИСП-МС в растворах образцов в качестве внешнего стандарта. Изучено распределение добавок Cr и Ru по поверхности SnO₂ методом микро-РФА с картированием; установлено равномерное распределение Ru и неравномерное для Cr.

Авторы: Филатова Д.Г., gak1.anaglyt@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория спектроскопических методов анализа)

Разработан новый способ масс-спектрометрического анализа лекарственных средств без предварительной пробоподготовки, основанный на использовании излучения лазерно-индуцированной плазмы для ионизации химических соединений при атмосферном давлении. Инструментальная реализация способа базируется на его сочетании с масс-анализатором высокого разрешения и термодесорбционным вводом пробы. Изучены твердые лекарственные формы, широко применяемые в медицине. Установлено, что масс-спектры всех исследованных лекарственных препаратов содержат пики ионов, которые однозначно характеризуют действующие вещества. Изучены основные реакции, протекающие в ходе

ионизации. Показано, что разработанный способ позволяет проводить экспресс-анализ лекарственных препаратов с минимальными временными затратами. Способ может найти применение на разных стадиях разработки новых лекарственных средств, для изучения деградации действующих веществ в таблетках или капсулах, для быстрого выявления фальсифицированной продукции.

Авторы: Гречников А.А., agrech@bk.ru (Москва, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, лаборатория инструментальных методов и органических реагентов)

Предложен новый подход к увеличению вероятности правильной идентификации соединений при поиске масс-спектров ионизации электронов по базам данных. В основе подхода лежит использование глубокой сверточной нейронной сети. Нейронная сеть была обучена на выборке масс-спектров, представленных в базе данных NIST. Полученные результаты показали, что используемая модель (Рис.) превосходит другие подходы и позволяет снизить долю ошибочных ответов на 9–23% в зависимости от использованного набора данных.

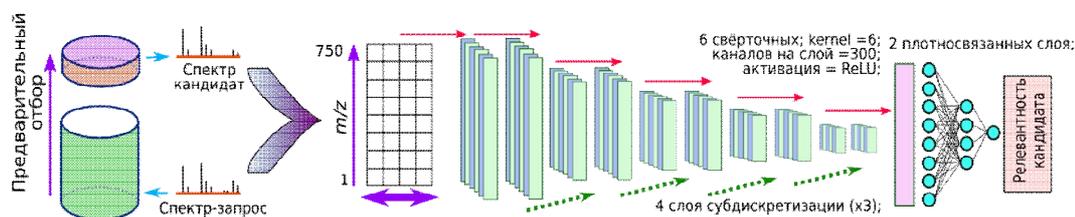


Рис. Схема обработки данных при использовании глубокой сверточной нейронной сети.

Авторы: Буряк А.К., Матюшин Д.Д., Шолохова А.Ю. shonastya@yandex.ru (Москва, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромото-масс-спектрометрии)

Предложен новый подход к анализу смесей аминокислот методом тонкослойной хроматографии/масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (ТСХ/МАЛДИ). Подход основан на увеличении эффективности десорбции/ионизации аналитов с помощью их пост-хроматографической дериватизации с помощью катиона

трис(2,6-диметоксифенил)метилия непосредственно на пластинах ТСХ. Показано, что использование этого способа позволяет регистрировать с пластин ТСХ масс-спектры МАЛДИ, содержащие интенсивные пики ионов соответствующих производных. При этом наибольший выход ионов достигается в случае применения ранее разработанных нами композитных матриц на основе дисперсии графита и традиционных матричных соединений в глицерине. Предложенный подход опробован на реальных образцах.

Авторы: Заикин В.Г., Борисов Р.С., borisov@ips.ac.ru; Половков Н.Ю. (Москва, Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, лаборатория спектральных и хроматографических методов исследования).

Выявлены различия в природе шумоподобного мешающего сигнала для случаев модифицированных и немодифицированных модулирующих псевдослучайных последовательностей (ПСП) в спектрометрии ионной подвижности с преобразованием Адамара (СИП ПА). Был предложен подход, основанный на исследовании зависимости отношения сигнал/шум декодированных спектров от количества усреднений для модифицированных и немодифицированных модулирующих псевдослучайных последовательностей. На отношение сигнал/шум в традиционной спектрометрии ионной подвижности в режиме усреднения сигнала влияет случайный шум; тогда как (это было продемонстрировано) на (СИП ПА) с немодифицированными ПСП в первую очередь влияет систематический шумоподобный артефактный сигнал. Было показано, что мешающий сигнал в (СИП ПА) с модифицированной PRS представляет собой в основном случайный шум. Поскольку было обнаружено, что артефактный шумоподобный сигнал очень хорошо воспроизводим, могут быть созданы модели прогнозирования таких шумоподобных сигналов. Это позволит расширить применение немодифицированных модулирующих последовательностей, которые предпочтительны из-за более высокой эффективности использования образца в спектрометрии ионной подвижности с преобразованием Адамара.

Авторы: Сысоев А.А., asys99@mail.ru; Потешин С.С. (Москва, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Институт нанотехнологий в электронике, спинтронике и фотонике).

Предложена методика анализа арсенопиритов золоторудных месторождений методом ИСП-МС с лазерным пробоотбором. Оптимизированы параметры лазерного пробоотбора: частота импульсов 20 Гц, диаметр пучка - 90 мкм, скорость перемещения образца - 25 мкм/с и инструментальные параметры ИСП-МС анализа для обеспечения требуемых пределов обнаружения аналитов. Методика позволяет определять 38 примесных элементов в арсенопиритах с ПО в диапазоне от $1 \cdot 10^{-7}$ до $9 \cdot 10^{-4}$ % мас. В качестве внутреннего стандарта использовали Fe и Co. Установлено неоднородное распределение Au и Ag в образцах.

Авторы: Сапрыкин А.И. saprykin@niic.nsc (Новосибирск, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Аналитическая лаборатория).

Хроматографические и родственные им методы

Газовая хроматография

Разработана модифицированная версия способа и алгоритма контроля инертности газохроматографических систем, отличающаяся большей простотой вычислений. На примерах некоторых соединений показано, что в недостаточную инертность систем вносит вклад сорбция аналитов на стенках емкостей, используемых для приготовления и хранения разбавленных растворов, то есть «до» собственно хроматографического анализа.

Завершен цикл работ, посвященных рассмотрению проявлений эффектов дискриминации состава проб при их дозировании в капиллярные колонки с делением потока газа-носителя. Рассмотрены особенности газохроматографического анализа проб в высококипящих растворителях при малом делении потока.

На примере разделения кето- и енольной форм этилового эфира ацетоуксусной кислоты проанализированы особенности газохроматографического разделения таутомеров. На основании сравнения результатов анализа проб в разных растворителях и температурной зависимости соотношения таутомеров показано, что оно характеризует состояние равновесия не в конденсированных, а в газовой фазе.

Авторы: Зенкевич И.Г., izenkevich@yandex.ru (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра органической химии, лаборатория газовой хроматографии).

Высокоэффективная жидкостная (в том числе ионная) хроматография

Для проведения хроматографического определения трифенилфосфата (ТФФ), триксиленолфосфата (ТКФ), ионола и тетрабутилфенилфосфата (ТБФФ) в турбинных маслах выбран метод ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием. Опробовано 6 различных хроматографических колонок и выбрана подвижная и неподвижная фазы, условия эксперимента и детектирования. Показано, что разработанная методика позволяет проводить количественный анализ в диапазоне концентраций от 1 до 50 мкг/мл. Получены метрологические характеристики методики. Показана работоспособность способа на реальных образцах. Проанализированы образцы технологических жидкостей ОМТИ, Reolube ОМТИ, RS и IP. В реальных образцах не обнаружено ионола. Содержание ТФФ в турбинном масле ОМТИ составило (674 ± 2) мкг/мл, в RS – (677 ± 2) мкг/мл. Содержание ТКФ в турбинных маслах составило от 2.9 до 12.6 мг/мл. В образцах свежего и турбинного масла Reolube ОМТИ найден ТБФФ (2150 ± 20 мкг/мл и 1915 ± 15 мкг/мл, соответственно).

Авторы: Пирогов А.В., pirogov@analyt.chem.msu.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория хроматографии).

Изучено влияние различных факторов (рН, концентрация дериватирующего реагента, времени проведения реакции, температура) на реакцию взаимодействия несимметричного диметилгидразина (НДМГ) с бензальдегидом, 2-НБА, 3-НБА, 4-НБА, 2-МБА, 3-МБА, 4-МБА. Найдено, что оптимальное значение рН 9 для реакции НДМГ со всеми реагентами, а оптимальное соотношение концентрации реагента для дериватизации и НДМГ составляет 300:1 для бензальдегида. Для всех реагентов выбранная температура проведения реакции с НДМГ составляет 20°. Время проведения реакции НДМГ с бензальдегидом - 15 мин, с другими бензальдегидами от 15 до 90 мин. Оценены метрологические характеристики ВЭЖХ-УФ определения НДМГ с предварительной дериватизацией

бензальдегидами и проведена апробация подходов на реальном объекте – водопроводной воде. Предел обнаружения НДМГ составляет от 2.1 до 3.8 мкг/л. Выявлены закономерности реакции дериватизации НДМГ, катализируемой мицеллярными средами (влияние природы и концентрации ПАВ, времени диспергирования, pH реакционной смеси), на выход продуктов дериватизации. Продемонстрирован каталитический эффект мицелл анионных ПАВ в реакциях образования гидразонов. Изучена кинетика взаимодействия НДМГ с производными бензальдегида. Доказано, что мицеллы додецилсульфата натрия ускоряют реакции дериватизации, но не изменяют общий выход продуктов реакции по сравнению с выходами продуктов в водной среде.

Авторы: Пирогов А.В., pirogov@analyt.chem.msu.ru; Смоленков А.Д., Smolenkov@bk.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория хроматографии).

Получены новые сорбенты следующих типов: 1) силикагель, модифицированный наночастицами золота (НЧЗ), стабилизированными эремомицином; 2) силикагель, модифицированный НЧЗ, стабилизированными ванкомицином; 3) аминированный силикагель, модифицированный НЧЗ, стабилизированными эремомицином. Модификация поверхности подтверждена методами спектроскопии диффузного отражения, атомно-эмиссионной спектроскопии, растровой электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота. Наибольший массовый процент золота (1.13 %) и хирального селектора (4.9 %) содержал сорбент на основе неаминированного силикагеля, НЧЗ и эремомицина. Хроматографически с помощью тестовых соединений выяснено, что все сорбенты преимущественно гидрофильны и обладают основными свойствами. Сорбент на основе неаминированного силикагеля, модифицированного НЧЗ, стабилизированными эремомицином (1), проявил хорошую энантиоселективность по отношению к аминокислотам, особенно ароматическим, и имино-кислотам ($R_s > 1.5$). Также на этой колонке получены полные разделения энантиомеров эпинефрина, эфедрина и амфетамина и частичные энантиоразделения профенов. Колонка с синтезированным сорбентом успешно применена для разделения энантиомеров фенилаланина, меченного тритием, в рамках решения научной радиохимической задачи, а также показана возможность использования

колонки для контроля качества биологически активных добавок, содержащих L-триптофан, на содержание примеси D-изомера.

Изучены физико-химические свойства сополимера полистирол-дивинилбензола (ПС-ДВБ), модифицированного наночастицами золота (НЧЗ), стабилизированными эремомицином. Первый этап работы заключался в синтезе и изучении НЧЗ с эремомицином. Образцы НЧЗ с эремомицином, а также НЧЗ, стабилизированные цитрат ионом, исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). НЧЗ, стабилизированные цитрат ионом, синтезированы по стандартной методике по методу Туркевича. По результатам исследования на просвечивающем электронном микроскопе получены изображения, установлены формы и распределения по размеру НЧЗ. НЧЗ, стабилизированные цитрат-ионом, преимущественно имеют сферическую форму, иногда встречаются правильные шестиугольники. Большинство НЧЗ имеют размер 20 нм. Полученные сорбенты исследовали методом низкотемпературной адсорбции азотом. Модификация ПС-ДВБ наночастицами с эремомицином не уменьшает функциональную площадь поверхности, что важно для эффективности сорбентов в жидкостной хроматографии. Площадь микропор для всех образцов с НЧЗ возросла по сравнению с немодифицированным ПС-ДВБ. Объем пор и их средний диаметр изменились мало.

Авторы: Ананьева И.А., rishan@mail.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория хроматографии).

Разработан способ обработки результатов хроматографического анализа методом обращенно-фазовой ВЭЖХ, позволяющий выявлять обратимое образование гидратов определяемых соединений в составе элюента. Способ основан на рекуррентной линеаризации зависимости $\lg(tR') = f(C)$.

Авторы: Зенкевич И.Г., izenkevich@yandex.ru (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра органической химии, лаборатория газовой хроматографии).

Синтезированы пять новых полимерных НФ различной структуры: аминированный сополимер полистирол-дивинилбензола (ПС-ДВБ);

аминированный ПС-ДВБ, модифицированный 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром (1,4-БДДГЭ); сорбент на основе ПС-ДВБ с ковалентно-привитым разветвленным полиэтиленимином (ПЭИ), а также материалы, полученные путем его кватернизации 1,4-БДДГЭ или глицидолом. Изучено влияние каждого фрагмента, вводимого в структуру сорбента в процессе модифицирования, на хроматографические свойства НФ в режимах ОФ ВЭЖХ, ГИХ и ИХ с подавлением. Показано, что при работе в режиме ОФ ВЭЖХ полимерная матрица обеспечивает удерживание алкилбензолов вне зависимости от наличия гидрофильного слоя ПЭИ на поверхности, а удерживание анионов определяется вкладом гидрофобных и ионообменных взаимодействий, наиболее выраженных для НФ с привитым ПЭИ. Установлено, что возможность разделения полярных аналитов в режиме ГИХ появляется при переходе к покрытым гидрофильным слоем ПЭИ НФ. Преимущественный вклад в удерживание незаряженных аналитов (витаминов и сахаров) вносят гидрофильные взаимодействия, а удерживание заряженных витаминов определяется еще и ионообменными взаимодействиями с НФ. Изучено хроматографическое поведение слабоудерживаемых органических кислот и серосодержащих анионов на НФ с привитым кватернизованным ПЭИ в режиме ИХ с подавлением. Показана возможность практического применения сорбента с привитым ПЭИ, кватернизованным глицидолом, для определения тиосульфата в фармацевтическом препарате «Сульфацил натрия» методом ИХ с подавлением.

Авторы: Затираха А.В., a-zatirakha@yandex.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория хроматографии).

Синтезированы новые гидрофильные сорбенты путем адсорбционного модифицирования матрицы диоксида титана (диаметр частиц 5 мкм) полиэтиленимином (ПЭИ) с последующим сшиванием молекул ПЭИ бифункциональным 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром (1,4-БДДГЭ, Б). Получены сорбенты с различным массовым соотношением ПЭИ и 1,4-БДДГЭ к матрице: TiO₂-ПЭИ-аБ и TiO₂-bПЭИ-Б, где а – 0,1-1,5 и b – 0,1-1,5, соответственно. Показано, что предложенный способ модифицирования диоксида титана позволяет получить стабильные в условиях ГИХ неподвижные фазы при $a \geq 0,3$, $b \geq 0,5$. Согласно результатам проведенных тестов Танака, создание сшитого слоя ПЭИ на поверхности диоксида титана

приводит к увеличению анионообменной и уменьшению пространственной селективности и кислотных свойств сорбентов по сравнению с матрицей. Показано, что изменение толщины функционального слоя ПЭИ не влияет на рассматриваемые в тесте Танака типы селективности. Лучшую селективность получили для сорбента с массовым соотношением матрица : ПЭИ : 1,4-БДДГЭ 1:1:1, с использованием которого удалось разделить смесь 6 водорастворимых витаминов (никотинамид, никотиновая кислота, пиридоксин, рибофлавин, тиамин, цианокобаламин) за 4 мин с эффективностью до 25000 тг/м при изократическом элюировании подвижной фазой состава ацетонитрил – 7мМ фосфатный буферный раствор, рН 8,0 (85:15, об. %). Модифицированный сорбент на основе диоксида титана проявил альтернативную селективность по витаминам, большую пространственную и меньшую анионообменную селективность по сравнению с аналогом на основе силикагеля, обеспечив существенно более экспрессное разделение по сравнению с прототипом.

Авторы: Чернобровкина А.В., chernobrovkina@analyt.chem.msu.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория хроматографии).

В рамках развития метода определения суммарного содержания галоген, сероорганических соединений в различных матрицах, основанного на сочетании высокотемпературной окислительной конверсии аналитов и ионной хроматографии продуктов конверсии разработана методология высокоселективного по отношению к неорганическим веществам и высокочувствительного обнаружения галогенорганических соединений в образцах пищевой промышленности. Разработана методология оценки загрязнения внутренней среды организма галогенорганическими соединениями, основанная на определении их суммарного содержания в волосах на уровне следов.

Авторы: Ревельский А.И., sorbent@yandex.ru; Ревельский И.А. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория масс-спектрометрии).

Показана возможность одновременного определения массовых концентраций Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} по методике М 002-2016 и Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} по ПНД Ф 14.2:4.176-2000 в природных водах и снежном покрове.

Оптимизированы рабочие условия применения ионохроматографических методик. Проверена правильность и прецизионность модифицированных методик на модельных водных растворах. Диапазон измеряемых массовых концентрация для катионов составляет 0,02-100 мг/дм³, для анионов 0,1-1000 мг/дм³. На сегодняшний день определение 8 показателей природной воды проводится по стандартным методикам, в которых используются ядовитые вещества. Для определения всех 8 показателей в одной пробе природной воды требуется около 6 часов. Переход к методу ионной хроматографии позволяет повысить точность определения «главных ионов» и NH₄⁺ в 2 раза, снизить трудоемкость анализа и сократить его длительность до 1,5 ч. Анализ реальных объектов выявил, что массовое содержание катионов и анионов в природных водах в Омском регионе находится в пределах ПДК_{мр}.

Авторы: Усова С.В., ucova@mail.ru (Омский государственный университет).

Предложена аналитическая схема контроля загрязненности компонентами турбинного масла ТП-22С модифицированного оксидом алюминия силикагелевого адсорбента в процессе очистки природного газа компонентами турбинного масла ТП-22С. Идентификацию компонентов турбинного масла на адсорбентах проводили методом тонкослойной хроматографии на пластинах Sorbfil путем разделения компонентов масла на тонком слое сорбента в восходящем потоке гексана с последующим установлением их наличия проявителем серная кислота : формалин. Определение присадок в образцах адсорбентов проводили методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии по методике, включающей двухстадийную экстракцию аналитов растворами гексана и ацетона, их перерастворение в ацетонитриле и анализ. Наибольшие содержания турбинного масла наблюдаются в верхнем и среднем слое модифицированного силикагеля. Оптимизированы условия экстракционного извлечения компонентов турбинного масла из отработанного адсорбента.

Авторы: Темердашев З.А., temza@kubsu.ru (Краснодар, Кубанский государственный университет, кафедра аналитической химии).

Хромато-масс-спектрометрия

Исследовано масс-спектрометрическое поведение нового биомаркера применения циклозарина – аддукта О-циклогексилметилфосфоновой кислоты с тирозином, треонином и лизином ($\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{ONeX-c})\text{-Tyr-Thr-Lys}$) в варианте тандемной масс-спектрометрии высокого разрешения. Установлены пути фрагментации, а также брутто- и структурные формулы ионов, присутствующих в масс-спектре фрагментации протонированного молекулярного иона $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{ONeX-c})\text{-Tyr-Thr-Lys}$, в том числе с использованием изотоп-меченного стандарта $\text{CD}_3\text{P}(\text{O})(\text{ONeX-c})\text{-Tyr-Thr-Lys}$. Оптимизирован и апробирован на экспонированных образцах плазмы крови человека способ определения факта интоксикации циклозаринем (в виде биомаркера $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{ONeX-c})\text{-Tyr-Thr-Lys}$) методом ВЭЖХ—МС/МС высокого разрешения, который характеризуется высокой чувствительностью (5 нг/мл циклозарина в плазме), специфичностью и удовлетворительными метрологическими характеристиками. Выбраны оптимальные условия пробоподготовки и проведения процедуры трипсинолиза (37°C в течение 16 часов). Предложенный способ успешно апробирован отечественной лабораторией на образцах, предъявленных для анализа в рамках Четвертого официального биомедицинского теста ОЗХО. Предел обнаружения $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{ONeX-c})\text{-Tyr-Thr-Lys}$ в человеческой плазме составил 0.5 нг/мл.

Подобраны и оптимизированы с привлечением статистического анализа условия реакции дериватизации широкого круга алкилфосфоновых (АФК) и алкилметилфосфоновых кислот (АМФК) п-метоксифенацилбромидом. Реакция дериватизации наиболее полно протекает в ацетонитриле при температуре 80°C в течение 40 минут, в качестве основания используется триэтиламин (5 мг/мл). Получены МС1 и МС2 спектры ИЭР и ЭИ производных определяемых соединений, а также показаны особенности и закономерности их формирования. На основе интерпретации МС1 и МС2 спектров выбраны характеристичные сигналы, позволяющие проводить надежную идентификацию и чувствительное определение. Подобраны условия хроматографического разделения аналитов, позволяющие достичь хорошего разрешения за приемлемое время анализа. Оценена чувствительность определения АФК и АМФК в форме производных с ПМФБ методами ВЭЖХ-МС/МС и ГХ-МСВР. Показано, что методом ВЭЖХ-МС/МС могут быть достигнуты очень низкие пределы обнаружения АФК и АМФК (0.02 до 0.2 нг/мл), а пределы обнаружения АМФК, полученные методом ГХ-МСВР, превосходят описанные в литературе. Полученные результаты являются отправной точкой для дальнейших

исследований по определению выбранных соединений в реальных объектах, в частности в биомедицинских пробах, которые подлежат анализу в целях выявления фактов применения отравляющих веществ.

Разработан и проверен ВЭЖХ-МС/МС способ совместного определения алкилфосфоновых и алкилметилфосфоновых кислот в образцах плазмы крови и мочи. Хроматографическое разделение аналитов проводили на колонке, обладающей смешанной селективностью, что привело к значительному увеличению факторов удерживания аналитов в сравнении с обращенно-фазовым вариантом и, как следствие, снижению влияния матричных компонентов на детектирование аналитов. Показано, что алкилфосфоновые кислоты (АФК) удерживаются в основном за счет ионообменных взаимодействий, а алкилметилфосфоновые кислоты (АМФК) как ионообменных, так и гидрофобных. Очистку образцов плазмы и мочи проводили при помощи твердофазной экстракции на нормально-фазовых картриджах. Достигнуты высокие значения степеней извлечения аналитов. Для более точного и надежного детектирования аналитов применяли изотопно-меченные внутренние стандарты. Пределы обнаружения АФК и АМФК — на уровне единиц (АМФК) и десятков (АФК) нг/мл.

Авторы: Родин И.А., Байгильдиев Т.М., timurbaychem@yandex.ru ; Орешкин Д.В., Браун А.В., Вокуев М.Ф., Рыбальченко И.В. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория масс-спектрометрии).

С использованием разработанных хроматомасс-спектрометрических методов определения 1,1-диметилгидразина (высокотоксичное ракетное топливо) и десяти продуктов его трансформации изучено пространственное распределение этих экотоксикантов в торфяной болотной почве места падения отработанной части ракеты-носителя на европейском Севере России. Максимальное содержание НДМГ в почве соответствует 2400-кратному превышению ПДК, а наибольшее ее загрязнение наблюдается в поверхностном слое (0–40 см). Вследствие эффективного связывания гидразинов органическим веществом торфа, а также восстановительной среды торфяного болота, процессы миграции и трансформации ракетного топлива затруднены, что делает загрязнение локальным, но способствует его долгосрочному сохранению.

Методами двумерной газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения, а также пиролитической ГХ-МС, изучен компонентный состав и объемы эмиссии токсичных азотсодержащих соединений – пиридина и его производных при сгорании природного торфа, характерного для приарктических территорий. Показано, что торфяные пожары приводят к выбросу в атмосферу пиридинов на уровне > 200 мг/кг торфа. Установлено, что компонентный состав и соотношение концентраций пиридинов, образующихся при сгорании торфа, идентичны результатам анализа атмосферного воздуха в Арктике, Центральной России, Южной Америке и Западной Европе. На этой основе установлено, что основным источником поступления пиридинов в атмосферу являются торфяные пожары, количество и масштабы которых нарастают в связи с глобальным потеплением.

Разработаны новые хроматомасс-спектрометрические методы скрининга, идентификации и определения широкого круга пентациклических тритерпеноидов как важнейших биологически-активных соединений в растительном сырье. Достигнуто экспрессное хроматографическое (ВЭЖХ) разделение пентациклических тритерпеноидов различных классов (моноолы, диолы, кетоны, тритерпеновые кислоты) при сохранении селективности по отношению к структурно близким компонентам внутри каждого класса. Для решения данной задачи использован подход, основанный на применении неподвижных фаз со смешанным механизмом удерживания, вклад в который различных составляющих (гидрофобное, ионообменное, гидрофильное удерживание) зависит от состава, ионной силы и рН подвижной фазы. Варьирование данных параметров позволило осуществлять настройку селективности разделения в широких пределах.

Авторы: Косяков Д.С., kosyakov@mail.ru; Кожевников А.Ю., Ульяновский Н.В. (Архангельск, Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, ЦКП НО «Арктика»).

В рамках исследований по выявлению надежных биоиндикаторов сосудистых поражений с целью предупреждения или замедления прогрессирования сосудисто-мозговой недостаточности у больных с хроническим нарушением мозгового кровообращения разработан способ синтеза и количественного определения конечного продукта гидролиза гомоцистеинилированных белков – дипептида Nε-гомоцистеинил-лизина в

плазме крови методом tandemной жидкостной хромато-масс-спектрометрии с регистрацией селективных переходов без использования дорогостоящих изотопно-меченых образцов сравнения в условиях электрораспылительной ионизации. Предел количественного определения составляет 10 нг/мл.

Авторы: Вирюс Э.Д., edwardvirus@yandex.ru ; Иванов А.В. (Москва, Институт общей патологии и патофизиологии, лаборатория функциональной ангиопротеомики и метаболомики).

Методом двумерной газовой хроматографии (ГХхГХ) – масс-спектрометрии высокого разрешения с использованием электронной ионизации (ЭИ), положительной химической ионизации (ПХИ) и отрицательной ионизации с захватом электрона (ОИЗЭ) изучен набор образцов окружающей среды: снега, дождевой воды и облачного конденсата, отобранных в Арктике, Франции, Чили и России. Данный подход объединяет способность разделения ГХхГХ, подробные библиотеки масс-спектров ЭИ, мягкость ПХИ и селективность ОИЗЭ. Переключение между различными методами ионизации без каких-либо изменений оборудования позволяет увеличить объем получаемой информации и надежность анализа. Установление строения соединений становится проще и надежнее, благодаря детектированию молекулярных ионов методами ПХИ и ОИЗЭ и соответствующей богатой фрагментации в ЭИ. Одновременно с этим ОИЗЭ понижает пределы обнаружения метода примерно в 100 раз при определении экотоксикантов, содержащих атомы галогенов и нитро-группу. Как результат было достигнуто значительное увеличение аналитических способностей для целевого и нецелевого анализов.

Авторы: Лебедев А.Т., Мазур Д.М., neodmitrii@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра органической химии).

Разработан способ ВЭЖХ–МС определения гинсенозидов женьшеня в режиме регистрации выбранных ионов, позволяющий одновременно определять 23 гинсенозидов. Предложенный метод с использованием референтного экстракта в качестве вторичного стандарта, в сравнении с методом внешнего стандарта позволяет получить близкие значения концентраций определяемых соединений. Определены параметры прецизионности, стабильность метода, а также рассчитан матричный эффект.

Метод опробован для определения гинсенозидов в коммерческих образцах женьшеневой продукции.

Авторы: Ставрианиди А.Н., stavrianidi.andrey@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория хроматографии).

Для *нецелевого метаболического профилирования* летучих органических соединений биологических жидкостей оптимизированы условия твердофазной микроэкстракции равновесной паровой фазы образцов мочи, полученных от здоровых доноров и пациентов с раком предстательной железы на ПДМС покрытии с последующим анализом сорбированных аналитов методом газовой хромато-масс-спектрометрии для выявления возможности неинвазивной диагностики рака предстательной железы. Диапазон сканирования - 35-900 m/z. Получение характеристических профилей летучих органических соединений образцов мочи выполняли на квадрупольном газовом хромато-масс-спектрометре с ионизацией электронным ударом. Режим программирования температуры: 50°C (10 мин); 10°C /мин до 250°C; 250°C (5 мин). Режимы *splitless* – 4 мин, *split* (1:10) с 4.2 до 35 мин. Общее время анализа – 35 мин. Температура ионного источника - 200°C; расход газа-носителя гелия – 20 мл/мин. Диапазон сканирования - 35-900 m/z. В выбранных условиях получены характеристические газохроматографические профили ЛОС образцов мочи. Даже визуально заметно различие: образцы с патологией характеризуются более заселенной областью в интервале от 10 до 20 мин.

Рис. Характеристические профили ЛОС образцов мочи, полученных от здоровых доноров (черных) и пациентов с раком предстательной железы (красный).

Deev V., Solovieva C., Andreev E., Protoshchak V., Karpushchenko E., Sleptsov A., Kartsova L., Bessonova E., Legin A., Kirsanov D. Prostate cancer screening using chemometric processing of GC–MS profiles obtained in the headspace above urine samples. 2020. Journal of Chromatography B, Volume 1155, 122298

Авторы: Карцова Л.А., kartsova@gmail.com (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра органической химии, лаборатория хроматографии).

Завершена хромато-масс-спектрометрическая характеристика алкил- и арил-замещенных 1,3-диоксоланов и 1,3-диоксанов, недостаточно подробно охарактеризованных в современных базах данных рядов. На примере арил-замещенных разработаны принципы контроля правильности определения газохроматографических индексов удерживания впервые характеризуемых аналитов (в соответствии с проектом РФФИ № 18-03-00151).

Для плохо различимых по масс-спектрам соединений особо важных для экоаналитических определений гомологических рядов – моноалкилфталатов и диалкилфталатов - предложен критерий, позволяющий надежно их дифференцировать.

Авторы: Зенкевич И.Г., izenkevich@yandex.ru (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра органической химии; лаборатория газовой хроматографии).

Обсуждены проблемы и достоинства хроматографических методов определения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в модельных и реальных образцах чернозема, песка и донных отложений Азовского моря и Курчанского лимана. Обоснована и реализована подготовка проб к анализу с использованием техники дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции. Концентрации ПАУ в почвах различного типа и донных отложениях определяли методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Исследованы особенности пробоподготовки почв и донных отложений для достижения максимального извлечения ПАУ в органическую фазу, оптимизированы состав экстракционной системы, условия извлечения аналитов, выбрана оптимальная масса навески.

Предложена схема газохроматографического с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ–МС) определения 20 ПАУ в почвах (донных отложениях). Пределы определения изученных ПАУ в почвах и донных отложениях составили 0.2–0.5 мкг/кг. Оптимизированная схема ГХ–МС-определения ПАУ апробирована на реальных образцах донных отложений Темрюкского залива Азовского моря.

Изучены возможности использования альтернативного способа извлечения, идентификации и определения биологически активных веществ из лекарственных трав под воздействием субкритической экстракции. Целью исследований является компонентный состав биологически активных веществ шалфея лекарственного, образующийся в условиях субкритической экстракции. Субкритическая экстракция биологически активных веществ из шалфея лекарственного (*Salvia officinalis* L.) проводилась с использованием деионизированной воды и 70% раствора этилового спирта в температурном диапазоне от 100 до 250°C. Хроматографическое определение аналитов в экстракте шалфея лекарственного проводили методом газовой и жидкостной хромато-масс-спектрометрии в сочетании с техникой твердофазного концентрирования. Идентификацию аналитов осуществляли с использованием стандартных образцов и индивидуальных соединений.

Авторы: Темердашев З.А., temza@kubsu.ru (Краснодар, Кубанский государственный университет, кафедра аналитической химии).

Рассмотрены основные классы селективных модуляторов андрогенных рецепторов (SARM) и различные подходы к их определению. Показана перспективность использования методов хромато-масс-спектрометрии для надежного определения следовых количеств SARM в различных объектах. Рассмотрены известные способы их пробоподготовки и определения в биологических объектах, проведено сравнение метаболических путей превращения наиболее изученного SARM - андарина с использованием клеточных культур (*in vitro*), а также *in vivo* на лабораторных животных и людях. Разработана процедура количественного определения двух часто используемых SARM на основе арилпропионамида, а именно S-4 (GTx-007, андарин) и S-22 (GTx-024, МК-2866, остарин). энобосарм). Образцы мочи подготовлены для анализа методом дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции с использованием в качестве диспергирующих и экстрагирующих растворителей метанола и хлороформа соответственно.

Факторы, которые могут повлиять на процесс экстракции, а также на оптимальные условия их определения, оценены с помощью схем Бокса – Бенкена и центрального композитного дизайна. После экстракции аналиты количественно определены UHPLC – MS / MS. Предложенная процедура проверена на образцах мочи человека. В результате для обоих SARM пределы обнаружения наблюдались на уровне 0,05 нг / мл, а калибровочные кривые были линейными в диапазоне концентраций 0,25–50 нг / мл с коэффициентом детерминации 0,998.

Предложена процедура количественного определения стероидных гормонов различных классов в моче человека (андрогенов, эстрогенов, прогестиннов, кортикостероидов), состоящая из пробоподготовки посредством дисперсионной жидкостно-жидкостной экстракции после ферментативного гидролиза β-глюкуронидазой из *E. Coli* с последующей с помощью жидкостной хроматографии сверхвысокого разрешения - масс-спектрометрии высокого разрешения (квадрупольное время пролета). Для оптимизации условий пробоподготовки применялись как одномерные, так и многомерные подходы (полный факторный план и план Бокса-Бенкена). Процедура была подтверждена с использованием синтетической мочи в диапазоне концентраций 0,25–500 нг / мл. Затем его применили к анализу реальных образцов мочи, и результаты сравнили с результатами обычной процедуры экстракции жидкость-жидкость. Полученные результаты подтвердили его применимость для количественного определения стероидных гормонов в моче человека с высокой чувствительностью и точностью.

Предложена методика определения дансильных производных адреналина и дофамина в слюне человека, включающая дериватизацию и определение аналитов методом ультравысокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения. Проведение процедуры дериватизации позволило получить менее полярные производные катехоламинов, что особенно важно для их количественного анализа в режиме обращенно-фазовой ультравысокоэффективной жидкостной хроматографии, поскольку обеспечивает их лучшее удерживание на сорбенте. Оценена чувствительность определения этих веществ предложенным методом, установлено, что наибольшей чувствительности можно добиться с использованием подвижной фазы, состоящей из 0.1 % водного раствора муравьиной кислоты и ацетонитрила. Нижняя граница определяемых

концентраций составила 5 нг/мл для дансилдреналина, 10 нг/мл для дансилдофамина. Предложенная методика апробирована на реальных образцах слюны, полученных от добровольцев с целью установления содержания дансильных производных катехоламинов в режиме обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием высокого разрешения. Высокая чувствительность методики позволяет применять ее для определения адреналина и дофамина при клинической диагностике.

Разработка ранних неинвазивных методов диагностики рака легких является одной из наиболее перспективных технологий, особенно с использованием выдыхаемого воздуха в качестве объекта анализа. Простой сбор образцов в сочетании с простой и быстрой подготовкой образцов, а также долгосрочная стабильность образцов делают его идеальным выбором для рутинного анализа. Оптимизированы условия анализа выдыхаемого воздуха путем концентрирования летучих органических соединений (ЛОС) в трубках сорбента, двухступенчатой термодесорбции и газохроматографического определения с пламенно-ионизационным детектированием. Эти условия были применены для оценки различий в профилях ЛОС на выдыхаемом воздухе у пациентов с раком легких и здоровых добровольцев. Комбинация статистических методов была использована для оценки способности ЛОС и их соотношений классифицировать пациентов с раком легких и здоровых добровольцев. Эффективность диагностических моделей на наборе тестовых данных превышала 90% как для площадей пиков ЛОС, так и для их соотношений. Некоторые образцы выдыхаемого воздуха анализировали с помощью газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС) для определения ЛОС, присутствующих в выдыхаемом воздухе при более низких уровнях концентрации. Чтобы подтвердить эндогенное происхождение ЛОС, обнаруженных в выдыхаемом воздухе, был проведен анализ опухолевых тканей методом ГХ-МС. Некоторые ЛОС, обнаруженные при выдохе, были обнаружены в тканях опухоли, но их частота встречаемости была значительно ниже, чем в случае выдыхаемого воздуха.

Авторы: Темердашев А.З., temerdashevaz@gmail.com (Краснодар, Кубанский государственный университет, кафедра аналитической химии).

Представлена простая и чувствительная процедура количественного определения мельдония в молоке и мясе с помощью UHPLC-HRMS. Продукты были исследованы на предмет содержания этого вещества из-за использования ветеринарного препарата под названием «Эмидонол». Согласно инструкции к этому препарату, его можно использовать для инъекций (коровам) и как добавку в питьевую воду для цыплят. Хотя мельдоний не представляет угрозы для здоровья человека, он строго запрещен в профессиональном спорте согласно Запрещенному списку ВАДА. Условия подготовки образцов были оптимизированы для обеих матриц, что позволило устранить эффекты матрицы и добиться воспроизводимых и точных результатов. Для образцов молока применяли осаждение белков с разбавлением, тогда как куриное мясо и печень гомогенизировали кварцевым песком для достижения удовлетворительного извлечения мельдония. Получены результаты анализа проб молока и мяса, закупленных на фермерской ярмарке. Было установлено, что концентрация мельдония в сыром молоке достигает 880 нг / мл. Однако пастеризация может использоваться для частичной очистки от мельдония (до 2 раз). Такие же исследования проводились для куриного мяса и печени. Термическая обработка дает хороший результат для очистки мяса. Предложенный метод был частично валидирован, для каждой матрицы установлены пределы обнаружения и количественного определения.

Авторы: Темердашев А.З., temerdashevaz@gmail.com (Краснодар, Кубанский государственный университет, кафедра аналитической химии).

С использованием технологии 3D печати и платформы Arduino разработан открытый проект шприцевого насоса (опубликован в сети Интернет).

С помощью выбранных условий пробоподготовки для ГХ/МС, основанной на микросорбционном концентрировании в шприце, определены низкомолекулярные микробные метаболиты фенольной и индольной структуры в биологических матрицах на следовом уровне.

Авторы: Ревельский А.И., sorbent@yandex.ru ; Ревельский И.А. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория масс-спектрометрии).

Смесь гидроксокомплексов родия (III), образующаяся в процессе поликонденсации в щелочной среде была полностью охарактеризована с применением метода ВЭЖХ в сочетании Электро-Спрей - МС. Разделение исследуемых комплексов родия было достигнуто в варианте обращенно-фазной-ион-парной хроматографии в режиме градиентного элюирования. При этом наблюдалось образование ассоциатов типа: додецил-сульфат-иона (ион-парный реагент) с ацетонитрилом, а также с олигомерами аквагидроксокомплексов родия. В результате было установлено, что исследуемая смесь представлена следующими соединениями: $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, $[\text{Rh}_3(\mu\text{-OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$, $[\text{Rh}_4(\mu\text{-OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$.

Авторы: Сапрыкин А.И. saprykin@niic.nsc (Новосибирск, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Аналитическая лаборатория).

Тонкослойная хроматография

Разработанные в предыдущие два года подходы использованы для разработки методик концентрирования мельдония (Мд) и карнитина (Кр) на наночастицах магнетита, модифицированного катионами бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) и методик определения указанных веществ в лекарственном препарате и пищевом объекте. Получены количественные значения параметров сорбции, позволившие оптимизировать концентрирование аналитов и установлено, что количественная сорбция протекает за 20 мин со степенью извлечения Мд и Кр в интервале 88-90 %. Найден элюент – этанол, позволивший на 95-97 % десорбировать аналиты для последующего их определения методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). На основании сравнения метрологических характеристик ТСХ-определения Мд и Кр без концентрирования и при наномангнитном концентрировании из 25 мл водного раствора установлено, что применение концентрирования позволило в 5 раз уменьшить нижнюю границу определяемых содержаний Мд и Кр с 2,0 до 0,4 мг/мл.

Разработанный комплексный метод может быть использован для анализа объектов со следовым и большим содержанием аналитов: в первом случае с предварительным сорбционным концентрированием, во втором – без него, с использованием только метода ТСХ. Последний вариант применен для определения мельдония в лекарственном препарате «Кардионат», карнитина – в напитке для питания спортсменов. Sr в обоих случаях не

превышает 0,1. Правильность определения контролировали методом «введено-найдено».

Авторы: Сумина Е.Г., suminaeg@yandex.ru (Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского, Институт химии, кафедра аналитической химии и химической экологии).

Капиллярный электрофорез

Предложен вариант электрофоретического анализа смеси нативных аминокислот с применением фонового электролита, содержащего ионы Cu^{2+} . Детектирование аминокислот обеспечено образованием поглощающих в УФ-области спектра комплексов « Cu^{2+} - аминокислота». Ионы Cu^{2+} выступают в качестве координационного центра, а аминокислоты - бидентантного лиганда. Для увеличения селективности разделения выявлено влияние β -циклодекстрина и его производных (сульфо- и 2-гидроксипропил- β -циклодекстрина) в составе фонового электролита. Лучшие результаты достигнуты при использовании фонового электролита состава: 20 мМ ацетатный буферный раствор; 50 мМ Cu^{2+} ; 10 мМ 2-НР- β -ЦД, рН 4.3, что обеспечило полное разделение всех аминокислот. Метод отличается экспрессностью, отсутствием необходимости дериватизации, минимальной пробоподготовкой (разбавление образца в деионизованной воде) и высокой воспроизводимостью и апробирован при определении аминокислотного состава культуральных сред для культивирования бактерий *L. Helveticus*. Обнаружено различие в концентрационных профилях таких аминокислот как аргинин, аланин, валин, лейцин, глутамин и глутаминовая кислота у здоровых и больных клеток, что свидетельствует о возможности различать образцы по этим маркерам. Разработанный подход позволяет наряду с аминокислотами определять и молочную кислоту - доминирующий фактор при изучении кинетики роста бактерий в культуральных средах.

D. Makeeva, D. Polikarpova, E. Demyanova, E. Roshchina, T. Vakhitov, L. Kartsova, Determination of native amino acids and lactic acid in Lactobacillus helveticus culture media by capillary electrophoresis using Cu^{2+} and β -cyclodextrins as additives, Journal chromatography B, 1156 (2020) 122304, DOI: 10.1016/j.chromb.2020.122304.

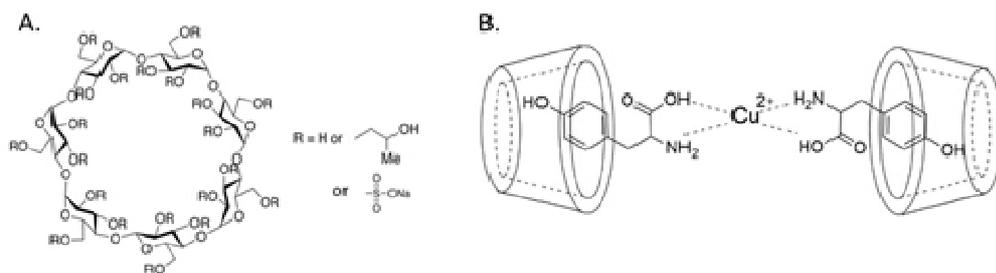


Рис. 1. А. Структурные формулы модификаторов макроциклических s-β-ЦД, 2-HP-β-ЦД и β-ЦД. В. Предполагаемая схема образования комплекса тирозина с молекулами циклодекстрина и Cu²⁺-координационным центром.

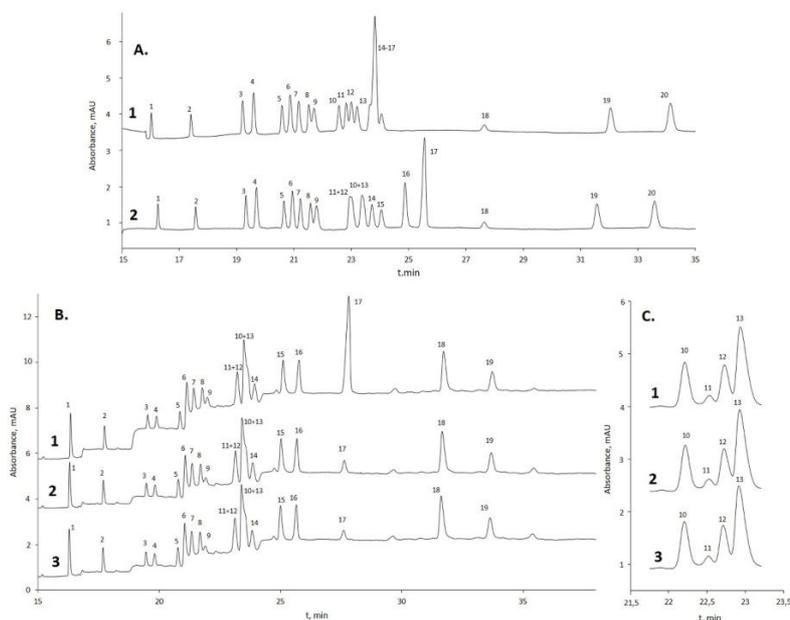


Рис. 2. А. Электрофореграммы стандартной смеси аминокислот и молочной кислоты (50 мкг/мл) без (1) и с 10 мМ добавкой 2-HP-β-CD в составе фонового электролита; В. Электрофореграммы МРС-среды*, разбавленной в 5 раз до (3) и после 2 часов (2) и 8 часов (1) после культивирования бактерий *Lactobacillus helveticus*, фоновый электролит содержит 10 мМ 2-HP-β-ЦД; С. Электрофореграммы МРС-среды, разбавленной в 5 раз до (3) и после 2 часов (2) и 8 часов (1) после культивирования бактерий *Lactobacillus helveticus*, фоновый электролит без 2-HP-β-ЦД.

L.A.Kartsova, D.V.Makeeva, A.V.Kravchenko, D.O.Moskvichev, D.A.Polikarpova, Capillary electrophoresis as a powerful tool for the analyses of bacterial samples, TrAC Trends in Analytical Chemistry Available online 14 November 2020, 116110, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116110>.

Авторы: Карцова Л.А., kartsova@gmail.com (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра органической химии, лаборатория хроматографии).

Выявлены аналитические возможности микроэмульсионного режима капиллярного электрофореза (МЭЭКХ) при определении катехинов и фенольных экотоксикантов с использованием ионной жидкости C_6MImBF_4 , выполняющей в составе эмульсии роль масла. Применение гибридного варианта on-line концентрирования - сочетание стэкинга со свипингом – в режиме МЭЭКХ позволило сконцентрировать аналиты в 10 – 25 раз, которое реализуется за счет увеличения ввода пробы в условиях МЭЭКХ.

Авторы: Карцова Л.А., kartsova@gmail.com (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра органической химии, лаборатория хроматографии).

Изучен электрофоретический профиль черного чая и выявлены характеристики, позволяющие классифицировать чай по географическому происхождению, не учитывая технологию его изготовления. Проведена апробация методики определения кофеина, катехина, эпигаллокатехин галлата, эпикатехина и галловой кислоты в экстрактах чая методом мицеллярной электрокинетической хроматографии. Установлен диапазон линейности определения, который для всех изучаемых компонентов составляет 0.5-200 мкг/см³, погрешность определения аналитов не превышает 15 %, стандартное отклонение величины площади пиков на электрофореграмме менее 10 %.

Авторы: Цюпко Т.Г., tsytko@inbox.ru (Краснодар, Кубанский государственный университет, кафедра аналитической химии).

Продолжаются исследования факторов, влияющих на поведение аминокислот и их ФТК-производных в методе капиллярного электрофореза. Установлено влияние концентрации бета-циклодекстрина, концентрации и рН фонового электролита, длины волны детектирования на величины подвижностей 20 аминокислот и их производных, параметры селективности и чувствительности их электрофоретического определения. Проведены исследования возможности определения аминокислот в водных растворах

методом капиллярного зонного электрофореза после предварительного сорбционного концентрирования на сульфозетилованном хитозане со степенью замещения 1.0. Установлена зависимость сорбции триптофана от рН раствора и концентрации аминокислоты. Показана возможность электрофоретического определения 20 аминокислот как в свободном виде (в режиме капиллярного зонного электрофореза), так и в форме ФТК-производных (в режиме мицеллярной электрокинетической хроматографии). Оптимизированы параметры анализа (состав фонового электролита, рН, длина волны детектирования), обеспечивающие наибольшую чувствительность и селективность определения. Показана возможность сорбционного концентрирования триптофана из водных растворов на сульфозетилованном хитозане со степенью замещения 1.0 с последующим его определением методом капиллярного зонного электрофореза.

Авторы: Лебедева Е.Л., swan-24@mail.ru (Екатеринбург, Уральский Федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Институт естественных наук и математики, кафедра аналитической химии и химии окружающей среды).

Другие хроматографические методы

Методом капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) изучена миграция и сопутствующая адсорбция пищевых синтетических анионных красителей: Желтого “солнечный закат” (Е110) и Зеленого прочного FCF (Е143) в кварцевом капилляре. Предложен прием оценки адсорбции слабо адсорбируемых соединений, в частности красителей, на стенках кварцевого капилляра в условиях КЗЭ, исходя из изменения зависимостей их электрофоретических подвижностей от концентрации в пробе. Установлено, что для красителя Е143 максимальное значение электрофоретической подвижности достигается при малых концентрациях и меньших ее значениях в сравнении с красителем Е110 вследствие большего размера и более высокой гидрофильности молекулы Е143. Полученные результаты свидетельствуют о наличии заметной адсорбции красителей на стенках кварцевого капилляра, влияющей на форму результирующих пиков. Полученные данные подтверждены изучением адсорбции Е143 в статическом режиме на кремнеземе. Для изученных красителей из экспериментальных данных рассчитаны эффективность (число

теоретических тарелок), коэффициенты асимметрии, коэффициенты емкости и коэффициенты распределения в области Генри. На примере E143 оценена площадь проекции молекулы красителя на поверхность сорбента, $2,3 \cdot 10^3 \text{ nm}^2$.

Авторы: Рожманова Н.Б., nb.rozhmanova@mail.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория хроматографии).

Изучено влияние состава подвижной фазы на селективность наноструктурированных сорбентов типа МСМ-41 для их использования в хроматографии гидрофильных взаимодействий. Показано влияние источника силикатной основы на структуру, сорбционные свойства и селективность кремнеземов с гексагональной структурой при сорбционном выделении, концентрировании и разделении флавоноидов. Продолжены работы, посвященные сорбции флавоноидов мезопористыми материалами типа МСМ-41.

Изучено влияние температуры на степень извлечения жирорастворимых витаминов при их сорбции наноструктурированными материалами типа МСМ-41 и их синтетическими аналогами. Отмечено, что изменение структурированности и пористости сорбентов влияет на кинетику сорбции токоферолов. Отмечено, что большая эффективность процессов динамического сорбционного выделения и концентрирования жирорастворимых веществ достигается на кремнеземах типа МСМ-41. Изменение структуры кремнезема существенно влияет на продольную дисперсию аналита при динамическом сорбционном концентрировании и выделении аналита и определяет возможность увеличения эффективности слоя сорбента в хроматографических колонках. Показано существенное влияние температуры на сорбционные свойства наноструктурированных кремнеземов. Отмечена возможность изменения эффективности колонок при сорбционном разделении веществ при варьировании температуры.

Авторы: Карпов С.И. karsiv@mail.ru; Беланова Н.А., belanovana@mail.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

Исследованы закономерности адсорбции воды природными алюмосиликатами методом изопиестирования. Установлено влияние слабого

импульсного магнитного поля и времени релаксации на гидратационные свойства клиноптилолита и глауконита. Изменение времени экспозиции после воздействия слабого импульсного магнитного поля от 2 до 48 часов для клиноптилолита отражается в увеличении в 4 раза удельной поверхности сорбента и количества молекул воды, участвующих в образовании монослоя. Для глауконита отмечается возрастание предельной емкости монослоя и удельной поверхности сорбента в 3 раза.

Авторы: Котова Д.Л., kotovad49@gmail.com; Крысанова Т.А., takrys@yandex.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

Для разделения и идентификации компонентов смесей, полученных в процессе синтеза комплексных полиоксометаллатов на основе октамолибдате-аниона, Ag^+ и органических лигандов, предложена методика, основанная на сочетании ВЭЖХ разделения с ИСП-АЭС детектированием. Наилучшие результаты с точки зрения эффективности разделения и формы пиков получены с применением ион-парной обращено-фазовой хроматографии в градиентном режиме элюирования (элюент А – деионизованная вода и элюент В – ацетонитрил). Параметры градиентного элюирования: 0–2 мин, 0–40% В; 2–6.5 мин, 40–65% В; скорость потока – 0.2 мл/мин. Полученные данные позволили рассчитать атомные соотношения W/Nb и Nb/Sb для каждого из компонентов раствора.

Авторы: Сапрыкин А.И. saprykin@niic.nsc (Новосибирск, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Аналитическая лаборатория).

Общие вопросы хроматографии. Приборы

Усовершенствована технология геохимической съемки при поиске залежей углеводородов по ароматическим углеводородам с пассивным концентрированием и полевым автоматизированным газохроматографическим анализом. В профили съёмки на поверхности Земли закладываются на глубину 0,5 м пассивные концентраторы на 1 сутки для улавливания ароматических углеводородов, мигрирующих из залежи. Анализ проб с концентраторов осуществляется на новой модификации поликапиллярного газового хроматографа ЭХО-В-ФИД, в которой впервые

реализован автоматизированный режим с оригинальными термовводом пробы с газодинамической заслонкой между камерой ввода и колонкой и текущей градуировкой хроматографа. Автоматизированная текущая градуировка корректирует в процессе анализа отклик фотоионизационного детектора с уменьшающейся со временем интенсивностью ионизирующего ультрафиолетового излучения. Текущая градуировка повышает точность анализа с 30 до 5%.

В.М.Грузнов, М.Н.Балдин, А.О.Мальшева. Ввод пробы ароматических соединений с концентраторов в поликапиллярную колонку методом термической десорбции// Аналитика и контроль. 2019. Т. 23, № 3. С. 370-376. DOI: <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2019.23.3.003>. Scopus, Q3.

М.Н.Балдин, В.М.Грузнов. Газовый хроматограф с фотоионизационным детектором с безэлектродной лампой с текущей корректировкой калибровки. Заявка на полезную модель № 2020117113/20(028519) 12.05.2020.

Две программы для ЭВМ, Свидетельства о регистрации от 2020 г.: 2020660557 и 2020662235.

Авторы: Грузнов В.М., Gruznovvm@ipgg.sbras.ru; Балдин М.Н. BaldinMN@ipgg.sbras.ru (Новосибирск, Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука, лаборатория полевых аналитических измерительных технологий).

Электрохимические методы. Электрохимические сенсоры

Потенциометрия. Ионоселективные электроды

Сконструированы угольно-пастовые электроды, содержащие N- и N,S-функционализированные полисилоксаны, модифицированные 3-аминопропильными, 2-аминоэтил-3-аминопропильными и дитиооксамидными группами, обладающие откликом на ионы золота. В ходе исследования влияния pH, состава фонового электролита, содержания модификатора, природы титранта оптимизированы условия потенциометрического определения иона металла. Изучены свойства сенсоров по отношению к ионам серебра, установлены предельные концентрации мешающих компонентов. Использование предложенных материалов в качестве

модификаторов угольно-пастовых электродов позволяет увеличить селективность сенсоров к ионам серебра.

Авторы: Холмогорова А.С., anastasiasergeevna@urfu.ru; Неудачина Л.К., Ludmila.Neudachina@urfu.ru (Екатеринбург, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Институт естественных наук и математики, кафедра аналитической химии и химии окружающей среды)

Изготовлены угольно-пастовые электроды с различным содержанием электродноактивных веществ на основе соединений $Ni_{4-x}Zn_xNb_2O_9$. Исследованы электродноактивные свойства угольно-пастовых электродов для ионов Ni^{2+} - область линейности и крутизна основной электродной функции. Изучено влияние рН на характеристики ИСЭ. Установлено, что при рН 4,5 электроды имеют оптимальные характеристики. Определены коэффициенты селективности предложенных УПЭ в присутствии ионов Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ методом смешанных растворов с постоянной концентрацией мешающего иона. По сравнению с двухзарядными ионами, однозарядные ионы оказывают меньшее влияние на показания электродов. Проведена апробация электродов в титриметрическом анализе с потенциометрической индикацией к.т.т. Электроды позволяют определять ионы никеля в растворах с погрешностью не более 8 %.

На основе $CuNb_2O_6$ и $Cu_3Nb_2O_8$ изготовлены угольно-пастовые ИСЭ для определения ионов меди в растворе. Изучены основные электрохимические характеристики электродов: область линейности, крутизна и тип основной электродной функции. Электроды проявляют катионный тип электродной функции, область линейности составляет 5-6 порядков. Для электродов, обладающих наилучшими характеристиками, определены потенциометрические коэффициенты селективности в присутствии ионов Ni^{2+} , Zn^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ . Определению Cu^{2+} не мешают 50 – 100-кратные избытки двухзарядных катионов и 10000-кратные избытки однозарядных катионов.

Методом твердофазного синтеза получены твердые растворы состава $Ni_4xMgxNb_2O_9$ ($x = 0.1; 0.2; 0.3$). Оценена устойчивость материалов в кислой среде. На их основе разработаны пленочные магний-селективные электроды, оптимальная рабочая область рН которых составляет 3.0 – 5.0 единиц, время отклика не превышает 5 минут.

Авторы: Штин С.А., sergey.shtin@urfu.ru (Екатеринбург, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Институт естественных наук и математики, кафедра аналитической химии и химии окружающей среды).

Развита теория и практика потенциометрического метода, созданы новые методологические подходы для комплексного исследования антиоксидантных свойств объектов. Рассмотрены проблемы, касающиеся комплексного исследования антиоксидантных/антирадикальных свойств веществ в живых организмах. Совокупность теоретических и практических исследований показывает преимущества потенциометрии при определении интегральных параметров антиоксидантной и антирадикальной емкости (АОЕ/АРЕ), измерение которых основано на процессах электропротонного переноса в реакциях антиоксидантов (АО) с модельными окислителями радикальной и нерадикальной природы. Предложены новые подходы для потенциометрического определения АОЕ/АРЕ, основанные на реальных механизмах действия АО в организме, от которых, в конечном итоге, зависит распространение аналитических методик, а именно: простота реализации; доступность аппаратного оформления; использование условий проведения анализа, близких к физиологическим; экспрессность измерений. Предложенные потенциометрические методики определения АОЕ/АРЕ обладают высокими аналитическими и метрологическими характеристиками.

Авторы: Иванова А.В., a.v.ivanova@urfu.ru (Екатеринбург, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Химико-технологический институт, кафедра аналитической химии).

Для мониторинга окислительного стресса в организме человека предложен простой, удобный и информативный гибридный потенциометрический метод (ГПМ) с медиаторной системой $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Представлены результаты определения АОА сыворотки крови здоровых добровольцев ($n = 110$) и пациентов с сердечно-сосудистыми ($n = 170$) и онкологическими ($n = 25$) заболеваниями. Найдены предварительные референтные значения АОА сыворотки крови человека: $\text{АОА} \geq 1.40$ ммоль-экв/л – норма; 0.95 ммоль-экв/л $< \text{АОА} < 1.40$ ммоль-экв/л – группа риска, требуется дальнейшее медицинское обследование; $\text{АОА} \leq 0.95$ ммоль-экв/л – болезнь, требуется детальная диагностика и соответствующее лечение.

Ya. Kazakov, A. Tarasov, L. Alyoshina, Kh. Brainina. Interplay between antioxidant activity, health and disease. Biointerface Research in Applied Chemistry, 2020, 10(1): 4893–4901; <https://doi.org/10.33263/BRIAC101.893901>

Изучены окислительно-восстановительные процессы, протекающие на поляризуемом серебряном электроде в растворах, содержащих ионы Cl^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ и PO_4^{3-} . Подобраны условия образования осадков смешанных солей на поверхности серебра. Показано, что потенциал серебряного screen-printed электрода, покрытого смешанным осадком, содержащим хлорид и феррицианид серебра, стабилен в присутствии ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Такой электрод может служить квази-электродом сравнения при электрохимических измерениях в средах, содержащих ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Приведены результаты исследования электрода методами потенциометрии, сканирующей электронной микроскопии и циклической вольтамперометрии. Предложенный электрод сравнения использован в сенсорной системе для оценки антиоксидантной активности растворов потенциометрическим методом. Результаты оценки АОА фруктовых соков и биожидкостей, полученные с использованием предложенного электрода сравнения и коммерческого хлорсеребряного электрода с разделенными пространствами, имеют одинаковую воспроизводимость и статистически незначимые различия.

Kh.Z. Brainina, A.V. Tarasov, M.B. Vidrevich. Silver chloride/ferricyanide-based quasi-reference electrode for potentiometric sensing applications. Chemosensors. 2020, 8(1): 15; <https://doi.org/10.3390/chemosensors8010015>

Авторы: Брайнина Х.З. baz@usue.ru ; Казаков Я.Е., yankaz@yandex.ru Тарасов А.Б., tarasov_a.v@bk.ru (Екатеринбург, Уральский государственный экономический университет, научно-инновационный центр сенсорных технологий)

Для модифицирования перфторированных сульфокатионообменных мембран в потенциометрических сенсорах с внутренним раствором сравнения изучен поли-3,4-этилендиокситиофен (PEDOT). Показано, что PEDOT выполняет роль дополнительных сорбционных центров для аналитов с π -сопряжением и протонодонорными группами, а также оказывает влияние на перенос ионов разного размера и знака заряда через мембрану из-за противоположного действия двух факторов – расширения пор и каналов за счет внедрения PEDOT и их сужения за счет взаимодействия PEDOT с сульфогруппами мембраны. Новые материалы использованы для

определения анестетиков (прокаин, лидокаин и бупивакаин) и сульфаниламидов (сульфацетамид, сульфаниламид) в фармацевтических препаратах.

Разработаны потенциометрические мультисенсорные системы с перекрестно чувствительными ПД-сенсорами (ПД – потенциал Доннана) на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран, содержащих поли-3,4-этилендиокситиофен, поверхностно модифицированные углеродные нанотрубки и поверхностно модифицированные оксиды циркония и кремния, для определения действующих и вспомогательных компонентов в анестетиках, сульфаниламидах и никотиновой кислоте. Пределы обнаружения составили 10^{-6} - 10^{-8} М, погрешность определения не превышала 6%. Преимуществами предложенных мультисенсорных систем для анализа фармацевтических сред являются стабильность характеристик в течение длительного времени (не менее 1 года), выполнение анализа без использования реагентов и при относительно невысоком разбавлении препарата, а также простота анализа*.

* *Исследования выполнялись совместно с Лабораторией ионки функциональных материалов ИОНХ РАН (зав. лабораторией – д.х.н., проф. член.-корр. РАН Ярославцев А.Б.).*

Авторы: Бобрешова О.В. bobreshova@chem.vsu.ru; Паршина А.В., parshina_ann@mail.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

Сопоставлены методики определения щелочного числа масел (TVN), характеризующего суммарное содержание присадок основного характера в пересчете на массу КОН. На примере моторного масла М-10Г2 проверены методики определения TVN методом потенциометрического титрования в неводной среде со стеклянным электродом. Оценены метрологические характеристики методик. Методика титрования по ГОСТ 11362-96 может быть использована как для анализа товарных (свежих) масел, так и для анализа отработанных масел. Обсуждаются источники выявленных погрешностей. Рекомендовано определять щелочное число масел либо по положению второго максимума на дифференциальной кривой титрования, либо по положению второго скачка на интегральной кривой. В последнем случае относительные погрешности определения TVN не превышают 15 %. С помощью карт Шухарта и контрольных проб установлено, что

метрологические характеристики сходимости и воспроизводимости стабильны на протяжении нескольких месяцев.

Вершинин В.И. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020, № 10, с.5-12.

Авторы: Вершинин В.И., vyvershinin@yandex.ru (Омский государственный университет, кафедра аналитической химии)

Разработаны планарные немодифицированные и модифицированные полианилином, наночастицами NiZnFeO и их бинарными смесями потенциометрические сенсоры на основе ассоциатов тетрадециламмония (ТДА) с комплексными соединениями серебра (I) с цефтриаксоном (Ag(I)-Ceftr) и цефазолином. В сенсорах I типа электродноактивные соединения (ЭАС) и модификаторы вводили в углеродсодержащие чернила. В сенсорах II типа использовались поливинилхлоридные пластифицированные немодифицированные и модифицированные мембраны на основе $[Ag_2(Ceftr)_2]^{2-} \cdot 2TDA$. Оценены электроаналитические и операционные характеристики исследуемых сенсоров в водных и биологических средах. Показано, что введение модификаторов на основе наночастиц и их смесей с полианилином в мембраны приводит к стабилизации потенциала, увеличению угловых коэффициентов электродных функций, снижению предела обнаружения антибиотиков до $n \cdot 10^{-5}$ М, уменьшению времени отклика и дрейфа потенциала. Показана возможность применения предложенных планарных сенсоров в мультисенсорном анализе модельных смесей цефалоспориновых антибиотиков цефазолина, цефуроксима, цефотаксима: средний наклон электродных функций, мВ/рС (48,7 - 55,2), фактор неселективности (0,89 - 0,96), фактор воспроизводимости (150 - 161). Для хемометрической обработки аналитических сигналов использовали метод искусственных нейронных сетей. Правильность определения устанавливали по контрольным модельным смесям (относительная погрешность не превышала 12%).

Авторы: Кулапина Е.Г., kuiapinaeg@mail.ru (Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, кафедра аналитической химии и химической экологии).

Разработаны потенциметрические сенсоры с полимерными пластифицированными мембранами и массивы сенсоров для количественного определения плутония в присутствии высоких содержаний урана в растворах, моделирующих состав технологических сред цикла переработки облученного ядерного топлива (рафинат первого цикла ПУРЕКС-процесса). Показано, что точность потенциметрического мультисенсорного определения плутония на 30% выше, чем у метода на основе оптической спектрометрии.

Ju. Savosina, M. Agafonova-Moroz, I. Yaroshenko, Ju. Ashina, V. Babain, A. Lumpov, A. Legin and D. Kirsanov. Plutonium (IV) Quantification in Technologically Relevant Media Using Potentiometric Sensor Array. Sensors 2020, 20(6), 1604; <https://doi.org/10.3390/s20061604>.

Авторы: Кирсанов Д.О., d.kirsanov@gmail.com (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, лаборатория прикладной хемометрики).

Разработан потенциметрический способ контроля содержания технеция в цементированных радиоактивных отходах, основанный на использовании нового ионного сенсора мембранного типа. Использование в качестве мембраноактивных компонентов двух синтетических солей пертехнетата тетрадецилфосфония и тетрафенилбората тетрадецилфосфония позволило создать сенсор, характеризующийся стабильным нернстовским откликом по отношению к пертехнетат-ионам в растворах различной кислотности (от 3М HCl до pH 12) с пределом обнаружения 0,15 мкМ.

Sensors and Actuators. B. 2020.V.310.127853/ Doi.org/10/1016/j/snb.2020.127853. (Q 1).

Авторы: Копытин А.В., Шпигун Л.К., shpigun@igic.ras.ru ; Герман К.Э. и др. (Москва, Институт общей и неорганической химии им. Н.С Курнакова РАН совместно с Институтом физической химии и электрохимии РАН).

Вольтамперометрия. Вольтамперометрические сенсоры

Разработан оригинальный вольтамперометрический сенсор Au-зел/УВ на основе углеродной вуали (УВ) и фитосинтезированных наночастиц золота (Au-зел) для определения аскорбиновой кислоты (АК). Сенсор охарактеризован методами сканирующей электронной микроскопии,

энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и электрохимическими методами. Датчик демонстрирует линейный отклик на АК в широком диапазоне концентраций с пределом обнаружения 0.05 мкМ. Сенсор продемонстрировал высокую воспроизводимость измерений и стабильность в течение шести недель, селективность определения АК в присутствии глюкозы, сахарозы, фруктозы, лимонной, винной и яблочной кислот, более высокую чувствительность и более низкий предел обнаружения АК по сравнению с сенсором на основе наночастиц золота. Датчик успешно применен для определения содержания АК во фруктовых соках без пробоподготовки с высокими аналитическими характеристиками. Обнаружена корреляция ($r = 0.9867$) между результатами определения АК с использованием Au-зел/УВ, и интегральной антиоксидантной активностью фруктовых соков.

Kh.Z. Brainina, M.A. Bukharinova, N.Yu. Stozhko, S.V. Sokolov, A.V. Tarasov, M.B. Vidrevich. Electrochemical sensor based on a carbon veil modified by phytosynthesized gold nanoparticles for determination of ascorbic acid. Sensors, 2020, 20(6): 1800; <https://doi.org/10.3390/s20061800>.

Разработан пленочный электрод TX100/УВ на основе модифицированной Тритон X-100 (TX100) углеродной вуали (УВ) для определения нитритов. В изготовлении TX100/УВ использована масштабируемая технология горячего ламинирования. TX100/УВ исследован методами вольтамперометрии, хроноамперометрии и сканирующей электронной микроскопии. Определены оптимальные условия определения нитритов с использованием TX100/УВ. Линейный диапазон и предел обнаружения составляют 0.1–100 мкМ и 0.01 мкМ соответственно. Относительное стандартное отклонение не превышает 2.3%. Результаты определения нитритов в колбасных изделиях и природной воде с использованием разработанного TX100/УВ хорошо согласуются с результатами спектрофотометрического метода.

N.Yu. Stozhko, M.A. Bukharinova, E.I. Khamzina, A.V. Tarasov, S.V. Sokolov. Film carbon veil-based electrode modified with Triton X-100 for nitrite determination. Chemosensors, 2020, 8(3): 78; <https://doi.org/10.3390/chemosensors8030078>

Авторы: Стожко Н.Ю., sny@usue.ru; Бухаринова М.А., mbukharinova@mail.ru (Екатеринбург, Уральский государственный экономический университет, кафедра физики и химии, научно-инновационный центр сенсорных технологий).

Разработан новый безферментный электрохимический сенсор для глюкозы на основе карбоксилированных многослойных углеродных нанотрубок (сMWCNT) с иммобилизованным ацетилацетонатом никеля (NiL) в качестве электрокатализатора и молекулярно импринтированным полимером, полученным при электростатической самосборке полиэтиленimina (PEI), сшитого с глутаровым диальдегидом GDA. Изучены электрокаталитические свойства NiL и PEI-сMWCNT, PEI-GDA при определении глюкозы. Предложенный сенсор демонстрирует высокую электрокаталитическую активность по отношению к окислению глюкозы, обладает стабильностью, чувствительностью $5897,42 \pm 161,00 \text{ мкА мМ}^{-1} \text{ см}^{-2}$, с ПО 0,138 мМ и высокой селективностью в присутствии креатинина, L-аланина, глицина, D-глутамина, мочевого и L-аскорбиновой кислоты, мочевины.

Разработан оригинальный метод иммобилизации анти-*E. coli* на планарном электроде, основанный на катализируемой медью «клик» реакции между полимерным слоем поливинилбензилазида (ПВБА), электрохимически осажденным на поверхности электрода, и ацетиленовыми фрагментами пропаргил-N-гидроксисукцинимидного эфира. Такой подход позволил сократить время иммобилизации от нескольких часов для обычных методов до 30 минут, а также предотвратить денатурацию иммунорецептора. Модифицированные электроды, охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии электрохимического импеданса и циклической вольтамперометрии. На основании полученных результатов разработан импедиметрический иммуносенсор для обнаружения *E. coli*. Предел обнаружения 6,3 КОЕ /мл с линейным диапазоном 103–106 КОЕ / мл. Иммуносенсор стабилен в течение 30 дней хранения в фосфатном буферном растворе при pH 7 и селективен в отношении избытка бактерий *Staphylococcus aureus*.

Авторы: Козицина А.Н., Alisa-Kozitsina@yandex.ru; a.n.kozitsina@urfu.ru (Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Химико-технологический институт, кафедра аналитической химии).

Предложен высокочувствительный вольтамперометрический способ определения карминовой кислоты на электроде, модифицированном наночастицами диоксида селена. Для диспергирования наночастиц

использовали поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной природы. Наилучшие характеристики наблюдаются для электрода на основе дисперсии наночастиц диоксида селена в катионном цетилтрифенилфосфоний бромиде. Электроды охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии, циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и электрохимического импеданса. Диапазоны определяемых содержаний карминовой кислоты составляют 0.010-2.5 и 2.5-10 мкМ с пределом обнаружения 3.4 нМ, что существенно превосходит полученные для других электрохимических методов. Способ применен для определения карминовой кислоты в пастилках для лечения заболеваний полости рта и глотки, а также леденцовой карамели различных производителей. Полученные результаты хорошо согласуются с данными независимого спектрофотометрического определения.

Разработан электрод на основе многостенных углеродных нанотрубок и электрополимеризованного желтого "солнечного заката" для одновременного вольтамперометрического определения хлорогеновой и феруловой кислот. Поли(желтый "солнечный закат") получали потенциостатически в условиях хроноамперометрии. Варьирование рН фонового электролита, концентрации мономера и условий электролиза показало, что максимальная разность между потенциалами пиков окисления фенольных кислот (190 мВ) и высокие токи достигаются на покрытии, полученном в щелочной среде при потенциале 1.1 В в течение 30 с. Данные спектроскопии электрохимического импеданса свидетельствуют об увеличении скорости переноса электрона на модифицированных электродах, электроокисление фенольных кислот на полимер-модифицированном электроде контролируется диффузией и протекает с участием двух электронов и двух протонов с образованием соответствующих о-хинонов. Диапазон определяемых содержаний составляет 0.10–4.0 мкМ для хлорогеновой кислоты и 0.5–4.0 мкМ для феруловой кислоты с пределами обнаружения 0.076 и 0.098 мкМ соответственно. К преимуществам предложенного подхода относятся высокая чувствительность и селективность отклика электрода в присутствии неорганических ионов, сахаридов, аскорбиновой и галловой кислот. Предложенный способ апробирован на образцах кофе.

Авторы: Зиятдинова Г.К., Ziyatdinovag@mail.ru (Казанский (Приволжский) федеральный университет, кафедра аналитической химии).

Разработаны способы модифицирования стеклоглеродных электродов композитными пленками на основе поли-3,4-этилендиокситиофена (ПЭДОТ) с осадком золота (Au-ПЭДОТ-СУ), проявляющими электрокаталитическую активность при окислении парацетамола. Предложен способ вольтамперометрического определения парацетамола на электродах Au-ПЭДОТ-СУ в интервале концентраций от 0.1 мкМ до 1.0 мМ. Сенсор апробирован для определения парацетамола в лекарственных средствах. Показана возможность использования модифицированных одно- и двухэлектродных систем в качестве амперометрического детектора при проточно-инжекционном анализе биологических жидкостей.

Проведено селективное проточно-инжекционное амперометрическое определение кортизола и мелатонина на планарных углеродных электродах (ПЭ) с электроосажденными частицами золота. Использование двойного планарного электрода, модифицированного частицами золота, для амперометрического определения кортизола и мелатонина в проточно-инжекционной системе обеспечивает высокую производительность (до 360 определений/ч).

Разработан способ одновременного определения дофамина и адреналина в урине с помощью двойного планарного электрода, модифицированного наночастицами палладия как амперометрического детектора проточно-инжекционной системы. Линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации дофамина и адреналина наблюдается в интервалах от 5 пМ до 50 нМ и от 1 нМ до 10 мкМ, соответственно.

Изучено одновременное порционно-инжекционное амперометрическое определение кофеина и теофиллина на электроде, модифицированном композитом на основе оксидов рутения и функционализированных одностенных углеродных нанотрубок. Зависимость аналитического сигнала от концентрации линейна в интервале от 5 нМ до 5.0 мМ. Показана возможность применения разработанного способа определения кофеина и теофиллина в анализе лекарственных средств.

Авторы: Шайдарова Л.Г., larisashaidarova@mail.ru (Казанский (Приволжский) Федеральный университет, кафедра аналитической химии).

Развиты теоретические подходы к прогнозированию селективности методов вольтамперометрического определения ионов металлов в многокомпонентных минерально-органических электролитах. На основании анализа уравнений потенциала и его взаимосвязи с энергией сольватации для систем «металлокомплекс-металлокатион-лиганд» показана возможность избирательного формирования аналитических сигналов на катодных и анодных участках вольтамперограмм. Реализация сформулированных выводов положена в основу применения метода вольтамперометрии при исследовании равновесий полиядерного гетеролигандного комплексообразования с участием ионов переходных металлов, а также разработки новых способов вольтамперометрического определения меди(II), кадмия(II), тербия(III), диспрозия(III) и гадолиния(III) в минерально-органических средах с высокой сольватирующей способностью.

Авторы: Трубачев А.В., trub_av@mail.ru; Трубачева Л.В., trub12@mail.ru (Ижевск, Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, Удмуртский государственный университет, кафедра фундаментальной и прикладной химии).

Разработаны методики инверсионного вольтамперометрического определения серебра и золота в пиритах и углеродистых веществах. Решена проблема количественного перехода аналитов в раствор. Погрешность определения элементов методом инверсионной вольтамперометрии составила от 10 до 6 гт⁻¹ (менее 12%) в пирите и углеродистом материале при определении серебра, и от 1 до 3 гт⁻¹ (менее 22%) при определении золота в пирите и углеродистом веществе.

Авторы: Колпакова Н.А., nak@tpu.ru (Национальный исследовательский инновационный Томский политехнический университет, Отделение химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов)

Проведены DFT квантово-химические расчеты методом B3LYP и определены энергии низших вакантных молекулярных орбиталей (НВМО LUMO), принимающих электрон в стадии электровосстановления. На основании полученных данных предложен механизм электровосстановления лекарственного соединения галонала. Установлены закономерности процессов окисления-восстановления галодифа и мельдония. Разработана

вольтамперометрическая методика количественного химического анализа лекарственных препаратов на содержание галонала, галодифа и мельдония.

Авторы: Слепченко Г.Б., microlab@tpu.ru (Национальный исследовательский инновационный Томский ПУ, отделение химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов и Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий).

Предложен метод циклической переменноточковой вольтамперометрии с использованием наполненных ионитами трековых мембран (ТМ) с асимметричными порами для определения ацетилхолин хлорида (АЦХ). Изучены электрохимические и метрологические характеристики определения АЦХ для ТМ с порами, наполненными наночастицами дробленного катионита и анионита. Показано, что возможно определение до 10^{-6} М АЦХ.

Шкинев В.М., vshkinev@mail.ru; Долгоносов А.М., Мартынов Л.Ю., Трофимов Д.А. Журнал аналитической химии, 2021, том 76, № 3.

Авторы: Шкинев В.М., vshkinev@mail.ru; Долгоносов А.М., Мартынов Л.Ю., Трофимов Д.А. (Москва, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; МИРЭА-Российский технологический университет).

Проведено исследование электрохимического поведения нового макроциклического медиатора электронного переноса - пиллар[6]арена - в водно-органических средах на поверхности стеклоуглеродного электрода, модифицированного углеродной чернью. Показано влияние рН и условий включения макроцикла на обратимость электрохимических реакций и вклад внутримолекулярных водородных связей в адсорбцию и кинетику электронного переноса на границе электрод-раствор. Показана возможность использования электрокаталитического окисления пиллар[6]арена как медиатора электронного переноса при определении гидрохинона, глюкозы, дофамина и тиохолина (продукта ферментативного гидролиза ацетилтиохолина). Установлена возможность повышения чувствительности определения параквата за счет его накопления в комплексе гость-хозяин на пиллар[6]арене и контроля комплексообразования по изменению токов пика окисления макроцикла и аналита.

Авторы: Евтюгин Г.А., Gennady.Evtugyn@kpfu.ru (Казанский (Приволжский) Федеральный университет, кафедра аналитической химии).

Рассмотрены выработанные за последние 5 лет основные подходы, тенденции и методы к разработке и практическому применению энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров (ЭВС) на основе новых хиральных материалов для распознавания энантиомеров биологически активных и лекарственных соединений. Обсуждаются энантиоселективные сенсоры на основе хиральных наночастиц Cu, Au, Ag, Pt, Pd и монокристаллов, мезопористых металлов с молекулярными отпечатками, одностенных углеродных нанотрубок, “умных” полимеров, металлоорганических каркасных структур и супрамолекулярных сборок, хиральных ионных жидкостей. Приведены примеры распознавания и определения энантиомеров в различных объектах и аналитические характеристики предложенных сенсоров. Рассмотрены проблемы и перспективы применения вольтамперометрических сенсоров для хирального распознавания оптически активных соединений. Из рассмотренных примеров следует, что хиральность является всеобъемлющим свойством материи – от субатомных и молекулярных до супрамолекулярных и макроскопических масштабов. Несмотря на успехи в разработке ЭВС, основные надежды в этой области связаны с появлением новых материалов.

Maistrenko V.N., Zil'berg R.A. Enantioselective voltammetric sensors on the basis of chiral materials // J. Anal. Chem. 2020. V. 75. N 12. P. 1514–1526. DOI: 10.1134/S1061934820120102

Разработаны энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе новых хиральных материалов – модифицированных хиральными нанокластерами 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты и 3-неоментил-инденом композитных и пастовых электродов на основе порошка Carbolblack C для распознавания и определения энантиомеров варфарина, тирозина и триптофана в лекарственных препаратах и биологических жидкостях.

Zilberg R.A., Maistrenko V.N., Zagitova L.R., Gus'kov V.Y., Dubrovsky D.I. Chiral voltammetric sensor for warfarin enantiomers based on carbon black paste electrode modified by 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid // J. Electroanal. Chem. 2020. V. 861. N 113986. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.113986. Q1.

Zagitova L.R., Maistrenko V.N., Yarkaeva Yu.A., Zagitov V.V., Zilberg R.A., Kovyazin P.V., Parfenova L.V. Novel chiral voltammetric sensor for tryptophan enantiomers based on 3-neo-menthylindene as recognition element // J. Electroanal. Chem. 2021. N 114939. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114939. Q1.

Авторы: Майстренко В.Н., V_maystrenko@mail.ru (Уфа, Башкирский государственный университет, кафедра аналитической химии).

Биохимические методы

Разработаны флуоресцентные методики определения низкомолекулярных маркеров нейромедиаторного обмена – биогенных аминов, а также маркеров сепсиса – фенилкарбоновых кислот по реакции образования тройных комплексов европий-окситетрациклин-катехоламин (Eu^{3+} -ОТЦ-КА) с использованием различных способов увеличения флуоресцентного сигнала (металл-усиление, иммобилизация в биополимеры, увеличение прочности комплекса металл-лиганд). Предложены способы иммобилизации в ячейках 96-луночного полистирольного планшета компонентов индикаторной системы на основе ионов европия и окситетрациклина в биополимерные гидрогели (альгинатный и альгинат-коллагеновый «сэндвич») для высокочувствительной регистрации флуоресцентного сигнала. Выбраны условия формирования чувствительного полимерного слоя и флуоресцентного сигнала (концентрации компонентов индикаторной системы, растворитель, толщина гидрогелевого слоя). В этих условиях построены градуировочные зависимости для определения дофамина, адреналина и норадреналина в альгинатном гидрогеле в диапазоне концентраций 250 - 750 пМ, 5 – 25 пМ и 2.5 – 7.5 пМ соответственно; и в альгинат-коллагеновом «сэндвиче» в диапазоне концентраций 90 – 400 пМ, 2.5 – 15 пМ, 2.5 – 25 пМ соответственно. Предложен способ усиления сигнала флуоресценции тройного комплекса Eu^{3+} -ОТЦ-КА в 2.5 – 3 раза на основе цитрат-стабилизированных наночастиц серебра. Предложена индикаторная система и выбраны условия регистрации флуоресцентного сигнала продуктов дериватизации фенилкарбоновых кислот в присутствии бензиламина на уровне их наномолярных концентраций. Выбраны условия проведения их определения в полистирольном планшете (концентрации компонентов системы, время протекания индикаторной реакции). Метрологические характеристики разработанных методик определения фенилкарбоновых кислот демонстрируют возможность их потенциального применения для определения указанных аналитов в диагностических целях.

Авторы: Веселова И.А., irina.veselova@mail.ru; Еремина О.Е., olga.vashkinskaya@gmail.com; Капитанова О.О., olesya.kapitanova@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии).

Разработаны новые планшетные методы анализа одноцепочечных ДНК и белков с хемилюминесцентной детекцией. Предложен «сэндвич»-метод определения тромбина, одного из основных ферментов системы свертывания крови, в основе которого лежит использование двух аптамеров с разной специфичностью. Разработаны высокочувствительные методы определения ДНК (ПО - 10 фМ), в которых для усиления хемилюминесценции использованы три метода амплификации. Первый метод основан на применении амплификационной полимеризации и замещения либо каталитической сборки шпилек. Второй метод основан на применении конъюгата стрептавидина с полипероксидазой, включающей до 80 молекул фермента, вместо традиционного конъюгата стрептавидина с пероксидазой. Третий метод основан на реакции усиленной хемилюминесценции с применением фенотиазоновых усилителей. Все разработанные методы показали высокую специфичность.

Kurseev S., Solovjev A., Neumann M., Medvedko A., Sakharov I.Yu. Chemiluminescent and colorimetric aptamer-based assays of human α -thrombin. Analytical Letters, 2020, том 53, № 1, с. 140-151

Solovjev A.M., Kurzeev S.A., Sakharov I.Yu. Chemiluminescent microplate-based assay of DNA based on isothermal circular strand-displacement polymerization reaction (ICSDPR). Talanta, 2020, том 215, № 1, с. 120895

Bodulev Oleg L., Burkin Konstantin M., Efremov Eugene E., Sakharov Ivan Yu. One-pot microplate-based chemiluminescent assay coupled with catalytic hairpin assembly amplification for DNA detection. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2020. том 412, с. 5105-5111

Бодулев О.Л., Сахаров И.Ю. Изотермические методы амплификации нуклеиновых кислот и их применение в биоанализе. Биохимия, 2020, том 85, № 2, с. 174-196

Авторы: Сахаров И.Ю., sakharovivan@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра химической энзимологии).

Гистамин – биогенный амин, вызывающий аллергию и пищевое отравление и служащий важным показателем свежести и качества продуктов. Для эффективного обнаружения гистамина разработаны колориметрический и хемилюминесцентный иммуноферментный методы. Оба метода показали низкую перекрестную реактивность, низкие пределы обнаружения (89,0 и 73,4 нг/мл) и высокую степень обнаружения гистамина в пищевых продуктах (от 73,4 до 131,0% и от 77,0 до 119,0% соответственно).

Авторы: Еремин С.А., saeremin@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра химической энзимологии).

Получены поликлональные антитела против полимиксина В (ПМВ) путем иммунизации кроликов конъюгатом ПМВ с бычьим сывороточным альбумином. На основе полученных антител и гетерологичного конъюгата ПМВ с желатином разработан непрямой конкурентный иммуноферментный метод обнаружения остаточных количеств колистина (КОЛ) - структурного аналога ПМВ, встречающегося в продуктах животноводства. Разработанный метод характеризуется близкой специфичностью к ПМВ (100%) и КОЛ (88%), диапазоном определяемых содержаний 1,0-80 нг/мл и пределом обнаружения КОЛ, равным 0,4 нг/мл. Для тестирования молока и яиц достаточно 10- и 50-кратного разведения проб. Разработанный метод обеспечивает контроль превышения максимального допустимого уровня КОЛ в молочных продуктах (50 мкг/кг) и яйцах (300 мкг/кг) с выявлением аналита 89-104%.

Антибиотики из семейства амфениколов широко используют для лечения сельскохозяйственных животных; однако регулирование их остатков в животноводстве в значительной степени зависит от конкретного животного и амфеникола. Разработаны форматы прямого и непрямого иммуноферментного анализа для одновременного определения флорфеникола, его основного метаболита флорфениколамина (ФФА) и тиамфеникола с использованием антител против ФФА, конъюгированных с сукцинилированным бычьим сывороточным альбумином. Благодаря равной 100-перекрестной реактивности эти аналиты могут быть определены в мышцах курицы на уровне их максимального допустимого уровня с использованием единой градуировочной кривой. Запрещенный препарат хлорамфеникол не обнаруживался (<0,1%) и не влиял на результаты определения одобренных амфениколов.

Авторы: Еремин С.А., saeremin@gmail.com; Буркин М.А., burma68@yandex.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра химической энзимологии; Научно-исследовательский институт вакцин и сывороток им И.И. Мечникова, лаборатория биоконъюгатов).

Для определения фенольных соединений выбраны условия окислительного сочетания продуктов окисления моно- и дифенолов в присутствии экстракта шампиньона (*Agaricus bisporus*) с 3-метил-2-бензотиазолинон гидразоном (МБТГ) и 4-аминоантипирином (АА). Выбраны условия окислительного сочетания иммобилизованных реагентов с продуктами окисления фенольных соединений в твердой фазе в целях разработки чувствительных материалов. Синтезированы кремниевые ксерогели, допированные МБТГ и АА.

Авторы: Моросанова Е.И., emorosanova@gmail.com; (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования).

Разработаны модельные системы *in vitro* для изучения межлекарственных взаимодействий на основе электроаналитических свойств рекомбинантного изофермента цитохрома P450 3A4. Электрохимическая система позволяет количественно оценить влияние лекарственных препаратов и их комбинаций на каталитическую активность этой изоформы. Показано, что субстраты фермента увеличивают каталитический ток, а ингибиторы уменьшают. Полученная система электроанализа использована для исследования межлекарственных взаимодействий препаратов, применяемых в комплексной терапии при лечении заболеваний ЖКТ, обусловленных инфицированием *Helicobacter pylori*. Исследованы электрокаталитические свойства CYP3A4, иммобилизованного на печатных графитовых электродах, модифицированных дидодецилдиметил-аммоний бромидом, по отношению к омепразолу, и метаболическая активность цитохрома P450 3A4 по отношению к эритромицину и омепразолу на основании определения продуктов реакции методами спектрофотометрии и масс-спектрометрии, соответственно. Разработана система электроанализа на основе рекомбинантного цитохрома P450 3A4 для исследования гидроксирования кортизола. Показано, что каталитическая активность P450 3A4 снижается при добавлении эритромицина и кларитромицина. Таким образом, антибиотики группы макролидов снижают метаболическую активность цитохрома P450 3A4 в отношении реакции 6 β -гидроксирования кортизола.

Разработан электрохимический биосенсор на основе иммобилизованного цитохрома с. Для этого предложены методы

модификации и функционализации печатных графитовых электродов (ПГЭ) углеродсодержащими наноматериалами, а также комбинацией углеродных нанотрубок и наночастиц серебра. Установлено, что наилучший метод модификации – послойное нанесение дисперсии многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с концентрацией 1,5 мл/мл в полистирол37-блокполидигидроаланине46 (Ps37-b-PDha46) и наночастиц серебра в Ps37-b-PDha46. При оценке стабильности рабочей поверхности ПГЭ в зависимости от способа модификации выяснено, что дисперсии МУНТ и наночастиц серебра на основе Ps37-b-PDha46 обладают высокой коллоидной устойчивостью в течение 1,5 - 2 месяцев. Разработан способ физической иммобилизации цитохрома с на модифицированных ПГЭ. Оптимизированы условия высокочувствительной регистрации электроаналитического сигнала иммобилизованного цитохрома с. Разработанный биосенсор может быть использован для количественного определения цитохрома с в диапазоне концентраций от 0,1мМ до 2мМ, чувствительность биосенсорной системы составляет $0,75 \cdot 10^{-3}$ А/М (по пикам окисления цитохрома с) и $1,4 \cdot 10^{-3}$ А/М (по пикам восстановления- окисления).

Авторы: Бабкина С.С., Sofya.babkina@gmail.com; Шумянцева В.В., viktoria.shumyantseva@ibmc.msk.ru (Московский технологический университет – Институт тонких химических технологий, кафедра аналитической химии им. И.П. Алимарины; Институт биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича, лаборатория биоэлектрохимии).

Разработаны тест-системы для определения ионов тяжелых металлов при мониторинге различных объектов окружающей среды. Предложено несколько вариантов гомогенных (агрегационных либо каталитических) и гетерогенных (мембранных) тест-систем.

Принцип агрегационного анализа основан на взаимодействии модифицированных наночастиц с определяемым аналитом в гомогенной среде, протекающем со сближением наночастиц, потерей их агрегационной и седиментационной устойчивости вследствие формирования крупных кластеров, и в конечном счете – с агрегацией. Разработаны гомогенные колориметрические тест-системы для определения ионов тяжелых металлов (Hg^{2+} и Cd^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+}), специфичность взаимодействия в которых определяется рецепторной молекулой, иммобилизованной на поверхности золотой наночастицы либо используемой в качестве восстанавливающего и стабилизирующего агента при синтезе наночастиц. Иммобилизация

меркаптоянтарной кислоты на поверхности золотых наночастиц позволила фотометрически детектировать ионы ртути и кадмия в концентрациях до 21,5 нг/мл и 12,1 нг/мл, соответственно. Применение конъюгата наночастицы-меркаптоянтарная кислота показало возможность обнаружения ионов железа в концентрациях до 10 нг/мл. Продемонстрировано использование таниновой кислоты в каталитической системе определения ионов свинца в концентрациях до 3,2 нг/мл, где для визуальной оценки каталитической активности наночастиц золота использовали тетраметилбензидин.

Для мембранного анализа получены комплексы белка БСА с аминифенилборной кислотой (АФБК) и глутатионом. Показано применение мембранной тест-системы с использованием конъюгата БСА-АФБК и конъюгата золотых наночастиц с поли-С олигонуклеотидом для инструментального определения ионов Pb^{2+} в концентрациях до 0,05 нг/мл и визуального - до 1 нг/мл, рабочий диапазон определяемых концентраций составил 0,1 – 5 нг/мл. Продолжительность анализа – 5 мин. Применение конъюгата БСА-глутатион обеспечило прямую зависимость регистрируемого сигнала от содержания ионов, обусловленную накоплением комплексов металл-олигонуклеотид-наночастица.

Получены и охарактеризованы специфические реагенты для иммунохроматографического анализа (ИХА) микроцистина МС-LR (МЦ) как наиболее распространенной и токсичной формы микроцистинов. Для разработки ИХА синтезированы и охарактеризованы носители – наночастицы золота (НЧЗ). НЧЗ конъюгировали с антителами, специфичными к МЦ, и антивидовыми антителами. ИХА микроцистина реализован в прямой и непрямой конкурентных схемах, отличающихся способом введения нанодисперсного маркера. Прямой формат основан на применении меченных золотом специфичных антител к МЦ и реализовывался в одну стадию. Непрямой ИХА, в котором использовались меченные золотом антивидовые антитела, включал предварительную инкубацию пробы, содержащей МЦ, со специфическими антителами, а затем инкубацию тест-полоски с этой смесью. Показано, что в оптимизированных условиях разработанные тест-системы позволяют реализовать быструю и высокочувствительную детекцию МС-LR с ПрО, равными 0,2 нг/мл как в прямой, так и в непрямой схемах, и визуальными ПрО, равными 5 и 1 нг/мл для прямого и непрямого ИХА, соответственно. Время прямого и непрямого анализа составляло 15 и 20 мин. Проведена апробация разработанных тест-

систем для контроля микроцистина в реальных пробах (образцы трески, мидий, креветок, осьминогов и кальмаров)

Авторы: Дзантиев Б.Б., dzantiev@inbi.ras.ru (Москва, ФИЦ Биотехнологии РАН).

С помощью электрохимических методов анализа изучена биосовместимость коммерческого препарата ПЭДОТ:ПСС, наноматериала ТРГ, медиаторов, хитозана с различными типами биокатализаторов (клетки *Glucobacter oxydans*, их мембранные фракции, фермент глюкозооксидаза). Показано, что использование ПЭДОТ:ПСС приводит к значительному снижению дыхательной активности биоматериала, тогда как модификация ПЭДОТ:ПСС поли(этиленгликоль) диглицидиловым эфиром улучшает биосовместимость полимерного геля с изученными биокатализаторами. Разработаны методики модификации электродов различными композитами проводящих гелей, биокатализаторов и наноматериалов. Изучены электрохимические характеристики полученных электродов. Наибольшая эффективная мощность микробного топливного элемента достигается при использовании клеток *Glucobacter oxydans*, смешанных с полимером ПЭДОТ:ПСС, модифицированным диметилсульфоксидом и составляет 19.5 мкВт/см².

Исследованы электрохимические свойства штамма-продуцента бактериальной целлюлозы – *Glucacetobacter sucrofermentas* ВКПМ В-11267. Данный штамм обладает широкой субстратной специфичностью и способностью к переносу электронов на электрод, что может быть использовано для создания биоэлектрохимических устройств.

Изучен механизм формирования ответа микробного электрохимического сенсора на основе иммобилизованных и интактных клеток актинобактерий рода *Rhodococcus* при использовании хиноидной формы 5-окси-1,4 нафтохинона (юглона).

Авторы: Решетилов А.Н. anatol@ibpm.pushchino.ru (Пушино, ФИЦ "Пушинский научный центр биологических исследований РАН"; Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина РАН, лаборатория биосенсоров).

Продолжены разработки биомиметических пьезоэлектрических сенсоров на основе полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО) рактопамина и кленбутерола на базе высокоаффинного тонкопленочного покрытия, сформированного путем электрохимического синтеза. Определены условия получения пленок ПМО на основе метиленового синего или пиррола, сополимера пиррола и анилина, а также пиррола и дигидроксибензолов – гидрохинона, пирокатехина, резорцина, непосредственно на поверхности золотого электрода. Установлено, что устойчивые полимерные пленки на основе полипиррола или полипиррола с гидрохиноном формируются в течение одного цикла полимеризации, полипиррола и анилина – двух циклов, а метиленового синего - 60 циклов полимеризации. При получении пленок ПМО кленбутерола и рактопамина на основе пиррола и гидрохинона или метиленового синего образуются структуры с высокой концентрацией устойчивых молекулярных отпечатков. Сенсоры на основе электросинтезированных слоев ПМО протестированы в анализе модельных растворов кленбутерола и образцов мяса.

Изучены условия синтеза наночастиц ПМО рактопамина методом преципитации. Показано, что размер и дисперсность частиц ПМО в значительной степени определяются природой функционального и кросс-мономеров и условиями синтеза – температурой, скоростью перемешивания, продолжительностью синтеза и ультразвуковой обработкой полимеризационной смеси до и после проведения синтеза. Установлено, что минимальный размер и степень дисперсности имеют частицы ПМО рактопамина на основе метакриловой кислоты и этиленгликольдиметакрилата, обработанные ультразвуком в течение 30 мин. Методом пьезокварцевого микровзвешивания установлены характеристики распознающего слоя на основе наночастиц ПМО, рассчитаны аналитические характеристики сенсора для определения рактопамина в водном растворе. Оценена селективность сенсора на основе частиц полимеров с молекулярными отпечатками рактопамина. В случае присутствия в пробе целевого и мешающих соединений в концентрациях 1 мг/мл и ниже возможно селективное определение рактопамина в присутствии бета-агонистов (кленбутерола и сальбутамола) и бета-лактамов (пенициллина и цефотаксима); только при значительном (10-кратном) избытке кленбутерола и сальбутамола в аналитической пробе они будут мешать определению рактопамина. Изучены подходы к формированию распознающего слоя пьезоэлектрического аффинного сенсора на основе магнитных частиц ПМО тетрациклина или глифосата или на базе углеродных нанотрубок, на

поверхности которых иммобилизованы иммунореагенты, и допированных наночастицами магнетита. Разработана ячейка, позволяющая осуществлять одностадийное формирование распознающего слоя пьезоэлектрического сенсора, размещенного над неодимовым магнитом. Достоинством такого подхода является сокращение продолжительности иммобилизации, а также повышение устойчивости распознающего слоя.

Разработаны методики определения колхицина и полимиксина Е в плазме крови и слюне с помощью пьезоэлектрического сенсора в прямом и конкурентном форматах иммуноанализа. Правильность определения антибиотиков подтверждена методом «введено-найдено». ПО колхицина и полимиксина Е в конкурентном формате составляет (нг/мл) 6 и 60, диапазон линейности градуировочной функции (нг/мл) 8 – 390 и 90 - 400, соответственно.

Авторы: Ермолаева Т.Н., etn@stu.lipetsk.ru (Липецкий государственный технологический университет, кафедра химии).

На основе люминесцентных квантовых точек (КТ) разработана система детектирования экзосомальных микроРНК. Для этого проведена конъюгация КТ с антителами, специфичными к белкам AGO2. Эффективность конъюгирования подтверждена методом гель-электрофореза. Эффективность связывания конъюгатов КТ-антитела с экзосомами подтверждена методом проточной цитометрии. Разработан новый подход к детектированию экзосом. Механизм обнаружения включает высокоспецифичную реакцию антиген-антитело между белками AGO2 индуцированного miRNA комплекса сайленсинга, который является функциональной фракцией exomiR, и антителом против AGO2, конъюгированным с КТ. Система апробирована индийскими партнерами с использованием нативной плазмы и ее смесей с экзосомами.

Shandilya R., Sobolev A.M., Bunkar N., Bhargava A., Goryacheva I.Yu., Mishra P.K. Quantum dot nanoconjugates for immuno-detection of circulating cell-free miRNAs, Talanta, 2020, 208, 120486.

Разработаны квантовые точки CdSe/CdS и CdSe/CdS/ZnS ядро-оболочка, оптимизирована методика их покрытия диоксидом кремния с различным поверхностным составом, что позволяет сохранить квантовый выход флуоресценции в водных средах на уровне 70%. Силанизированные КТ, содержащие эпоксидные и карбоксильные поверхностные группы, были

конъюгированы с моноклональными антителами. Синтезированные конъюгаты использовали в иммунохроматографическом анализе для одновременного определения двух микотоксинов. Пороговые уровни обнаружения зеараленона и дезоксиниваленола составили 40 и 400 мкг/кг, соответственно, что удовлетворяет требованиям Европейской комиссии. Валидация разработанного теста была проведена путем анализа 34 естественно контаминированных образцов кукурузы и пшеницы; в качестве подтверждающего метода использовался ЖХ-МС/МС.

Goryacheva O.A., Guhrenz C., Schneider K., Beloglazova N.V., Goryacheva I.Yu., De Saeger S., Gaponik N., Silanized luminescent quantum dots for simultaneous multicolour lateral flow immunoassay of two mycotoxins, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2020, 12, 22, 24575–24584.

На основе использования некадмиевых люминесцентных тройных квантовых точек AgInS/ZnS в качестве меток разработаны методики иммунохимического определения фолиевой кислоты в соках. Метод иммунофлуоресцентного анализа позволил количественно определять фолиевую кислоту с ПрО 0.1 нг/мл и IC50 24 нг/мл, что обеспечивает более высокую чувствительность, чем другие иммунохимические методы определения. Иммунохроматографический тест позволил визуально детектировать ФК в образцах фруктовых соков при концентрации более 3 мкг/мл либо проводить полуколичественное определение с ПрО 0,5 мкг/мл и IC50 3,8 мкг/мл.

Novikova, A.S., Ponomaryova, T.S. & Goryacheva, I.Y. Fluorescent AgInS/ZnS quantum dots microplate and lateral flow immunoassays for folic acid determination in juice samples. Microchim Acta, 2020, 187, 427.

Авторы: Горячева И.Ю., goryachevaiy@mail.ru (Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, кафедра общей и неорганической химии).

Предложен новый подход к синтезу молекулярно импринтированных полимеров (МИП) на основе полианилина (ПАНИ), полученного методом окислительной химической полимеризации анилина. Впервые реализована стратегия поверхностного импринтинга для синтеза ПАНИ МИП для пероксидазы хрена (ПХ) на внутренней поверхности стеклянных поликапилляров, включающая последовательное нанесение пленки ПАНИ, синтезированной при pH <1, и нанопроволочных структур ПАНИ-МИП, синтезированных в «мягких» условиях (pH > 4,5). Разработанные ПАНИ-

МИП позволяют определять ПХ с ПрО 1,00 и 0,07 нг/мл на предметных стеклах и поликапиллярах, соответственно, отличаются высокой стабильностью и селективностью. Предлагаемый подход позволяет получать МИП для распознавания белков на различных носителях и полезен при создании новых материалов для их разделения, концентрирования и сенсорного определения.

Burmistrova N.A., Pidenko P.S., Pidenko S.A., Zacharevich A.M., Skibina Y.S., Beloglazova N.V., Goryacheva I.Y. Soft glass multi-channel capillaries as a platform for bioimprinting. Talanta, 2020, 208, 120445.

Авторы: Бурмистрова Н.А. naburmistrova@mail.ru (Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, кафедра общей и неорганической химии).

Разработаны ацетилхолинэстеразные сенсоры на основе стеклоуглеродных электродов, модифицированных смесями электрохимически восстановленного оксида графена и углеродной черни. Показано, что соотношение компонентов модифицирующего слоя меняет эффективность электронного переноса на границе электрод-раствор и чувствительность биосенсора в отношении обратимых ингибиторов фермента. Сопоставление данных по морфологии поверхностного слоя модификатора и его электрохимических характеристик, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии электрохимического импеданса, позволило предположить, что причиной установленных изменений электрохимического отклика является изменение степени дисперсности углеродных наночастиц в слое и различная стабилизация фермента в зависимости от доступного внутреннего пространства слоя и электростатических взаимодействий в нем. В результате ПО донепезила варьируют в пределах двух порядков величины, берберины - одного порядка. Разработанные биосенсоры позволяют определять до 10 пМ лекарственных препаратов и могут найти применение в исследованиях их фармакокинетики и установлении индивидуальных доз при лечении болезни Альцгеймера.

Изучено влияние органических растворителей на процессы полимеризации акридиновых и феназиновых красителей на поверхности стеклоуглеродного электрода. Установлено, что введение в раствор или на поверхность полимерной пленки хлороформа, ацетона или этанола меняют как эффективность полимеризации, так и электрохимические характеристики

полученных электрохимических сенсоров и ДНК-сенсоров на их основе. Установлены условия повышения эффективности полимеризации Азура Б и Азура А, а также акридинового желтого и профлавина в присутствии органических растворителей, не смешивающихся и ограниченно смешивающихся с водой. Определены условия достижения максимальной емкости получаемых покрытий для последующего нанесения нативной ДНК. Разработанные ДНК-сенсоры использованы для определения антрациклиновых препаратов в лекарственных формах и биологических жидкостях.

Проведено сравнительное исследование электрохимических характеристик и способности к электрополимеризации новых производных фенотиазина, содержащих структурные фрагменты анилина и бензойной кислоты при ароматическом ядре. Установлена возможность переключения механизма полимеризации указанных соединений от типичного для фенотиазина к характерному для анилина в зависимости от рН и ионного состава фонового электролита. Исследованы характеристики электрохимических реакций переноса электрона и ионов водорода в различных условиях и показана возможность применения полимерных форм указанных соединений как медиаторов электронного переноса ДНК-сенсоров для установления повреждения ДНК и ее интеркалирования противораковыми препаратами – цитостатиками.

Авторы: Евтюгин Г.А., Gennady.Evtugyn@kpfu.ru (Казанский (Приволжский) Федеральный университет, кафедра аналитической химии).

Разработан амперометрический иммуносенсор на основе электродов, модифицированных фуллереном C_{60} , восстановленным оксидом графена (электрохимически генерированным восстановлением оксида графена) и нанокластерами рения. Согласно спектроскопии электрохимического импеданса наименьшим сопротивлением переноса электрона обладают следующие наноконпозиты: нанокластерный гидроксокомплекс рения $K_4[Re_6S_8(OH)_6]$ в хитозане; нанокластерный цианокомплекс рения в аминопроизводном на платформе полиэфирополиола; фуллерен C_{60} в хитозане в сочетании с нанокластерным гидроксокомплексом рения; восстановленный оксид графена, полученный в режиме циклической вольтамперометрии при 50 мВ/с и 5 циклов в сочетании с нанокластерным цианокомплексом рения и аминопроизводным на платформе

полиэфирополиола. Электрохимическая активность нанокластерных комплексов рения впервые использована как аналитический сигнал при функционировании амперометрического иммуносенсора для определения амитриптилина. Добавление антигена в раствор приводит к уменьшению аналитического сигнала. Использование гибридных наноматериалов в качестве модификаторов поверхности трансдьюсеров (модификатор: восстановленный оксид графена, полученный в режиме циклической вольтамперометрии при $V = 50$ мВ/с и 5 циклов в сочетании с нанокластерным цианокомплексом рения и аминокислотным производным на платформе полиэфирополиола) позволило достичь следующих аналитических характеристик: диапазон определяемых концентраций амитриптилина от 1 нМ до 0,1 мМ, нижняя граница определяемых содержаний (сн) на уровне 0,6 нМ. Разработаны методики определения амитриптилина амперометрическим иммуносенсором в лекарственном препарате с погрешностью на уровне не более 0.062 (разведение антител 1:200).

Показана возможность использования фермент-субстратных систем цистеиндесульфгидраза (ЦДГ) - L- цистеин и щелочная фосфатаза (ЩФ) – 1-нафтил фосфат при разработке амперометрических иммуноферментных сенсоров (ИФС) для определения антигена (Аг) *Fusarium oxysporum*. Предложены новые амперометрические ИФС на основе печатных графитовых электродов с ЩФ в качестве ферментной метки. Электроды модифицировали фуллереном C_{60} , в качестве аналитического сигнала использовали токи окисления субстратов L-цистеина для цистеиндесульфгидразного иммуносенсора при 0.45 В на фоне фосфатного буфера (рН 7.6) и 1-нафтил фосфата для иммуносенсора с ЩФ при 0.8 В на фоне трис-НС1 буфера (рН 7.6). Разработанные иммуносенсоры позволяют определять Аг *Fusarium oxysporum* в следующих рабочих концентрационных интервалах: иммуносенсор с ЦДГ в качестве метки – 0,5 нг/мл – 0,5 мкг/мл, s_n 0,1 нг/мл; иммуносенсор с ЩФ в качестве метки, модифицированный фуллереном C_{60} – 0,1 нг/мл – 0,1 мкг/мл, s_n 0,07 нг/мл. Константы связывания образующихся иммунных комплексов на уровне $K_{a1} = (4.6-6.2) \times 0.4 \times 10^9$ (мг/мл)⁻¹, Перекрестное реагирование антител по отношению к Аг других сопутствующих грибов *Alternaria alternata*, *Cladosporium herbarum*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus niger* полностью отсутствовало, что позволяет проводить селективный анализ. Разработанные иммуносенсоры могут быть использованы для определения содержания Аг *Fusarium oxysporum* в сельскохозяйственных продуктах.

Установлено, что тетрациклин проявляет свойства ингибитора тирозиназы, что позволило разработать амперометрические биосенсоры для определения данного препарата. Предложены биосенсоры для определения тетрациклина на основе модифицированных углеродными нанотрубками, оксидом графена и наночастицами золота в хитозане печатных графитовых электродов и иммобилизованного фермента тирозиназы, позволяющие расширить диапазон определяемых концентраций, снизить s_n , улучшить коэффициент корреляции. Разработанные биосенсоры позволили проводить определение тетрациклина в интервале концентраций от 0,1 нМ – 0,1 мкг/мл, s_n на уровне 0,5-0,7 нМ. Кинетические параметры реакции ферментативного превращения фенола в присутствии тирозиназного биосенсора и тетрациклина соответствуют процессам обратимого бесконкурентного ингибирования. Разработаны методики определения тетрациклина в молоке с помощью предлагаемых амперометрических биосенсоров.

Авторы: Медянцева Э.П., Elvina.Medyantseva@kpfu.ru (Казанский (Приволжский) Федеральный университет, кафедра аналитической химии).

Разработан электрохимический иммуносенсор на основе наночастиц серебра для обнаружения антител к вирусу клещевого энцефалита (ВКЭ) в крови человека и иммунологических лекарственных препаратах. Получены стабильные и электроактивные биоконъюгаты на основе наночастиц серебра ($Ab@AgНЧ$, $AbS@AgНЧ$), исследованы их электрохимические свойства. Показана возможность определения антител к ВКЭ в электрохимическом иммуноанализе, где НЧ серебра используются в качестве сигналообразующих меток. Разработан алгоритм определения антител к ВКЭ с использованием биоконъюгатов и широкодоступных углеродсодержащих материалов электродов. Разработаны вольтамперометрические методики определения антител к ВКЭ с использованием биоконъюгатов $Ab@AgНЧ$, $AbS@AgНЧ$. Данное исследование открывает путь к разработке вольтамперометрических иммуносенсоров для определения антител к вирусным заболеваниям как альтернативе иммуноферментного анализа (ИФА). Замена традиционно используемых в ИФА ферментных меток на серебряные позволит значительно удешевить процедуру анализа, а также упростить хранение диагностикумов.

Авторы: Короткова Е.И., eikor@mail.ru (Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Институт природных ресурсов, отделение химической инженерии).

Предложен вольтамперометрический иммуносенсор для определения пестицида карбарила. Синтезирован гаптен-белковый конъюгат карбарила с наночастицами меди (Har-Car-BSA@CuNP). Наночастицы меди (НЧ Cu) использовали в качестве электрохимических меток в прямом твердофазном конкурентном анализе остатков карбарила в зерновых культурах. Для формирования распознающего рецепторного слоя моноклональных антител против карбарила на поверхности золото-графитового электрода (ЗГЭ) лучшими ковалентными кросс-линкерами оказались EDC/NHS. При оптимизации условий определения карбарила с помощью электрохимического иммуносенсора подобраны рабочие разведения антител и конъюгата Har-Car-BSA@CuNP и вольтамперометрические условия регистрации сигнала. Электрохимический иммуносенсор характеризуется ПО карбарила в зерновых культурах 0.08 мкг/кг и диапазоном определяемых содержаний от 0.8 до 32.3 мкг/кг.

Авторы: Дорошко Е.В., elena-dorozhko@yandex.ru (Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Институт природных ресурсов, отделение химической инженерии).

Другие методы определения

Рассмотрен способ получения метаматериала "сшитый поливиниловый спирт - наночастицы магнетита", основанный на химическом осаждении наночастиц Fe_3O_4 раствором NH_3 в объеме полимерной гранулы. Гранулы метаматериала применили в качестве сенсорного элемента для определения состава растворов методом оптической микрометрии: исследованы кинетические зависимости набухания гранул в растворах алифатических кислот, их натриевых солей и сахаров. Введение частиц Fe_3O_4 в полимер повышает точность измерений на начальном участке кинетической кривой.

Авторы: Иванов А.В., sandro-i@yandex.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория хроматографии).

Методы разделения и концентрирования **(без хроматографических)**

Общие вопросы пробоподготовки

Аннотация. Как и в предыдущие годы, для разделения и концентрирования органических веществ и неорганических ионов применяли сорбционные, экстракционные и другие методы. Следует отметить постоянно увеличивающуюся долю сорбционных методов, особенно в плане разработки и использования наноструктурированных и обладающих магнитными свойствами сорбентов. Для концентрирования веществ применяли также осаждение/соосаждение, многоступенчатую тангенциальную фильтрацию, сверхкритическую флюидную экстракцию, диализ и экстракционное вымораживание. Предложен ряд новых способов химического анализа объектов, включающих разделение/концентрирование.

Г.И. Цизин

Общие вопросы теории

Появление новых инновационных химических технологий и аналитических методов, таких как сверхкритическая флюидная экстракция веществ с использованием суб- и сверхкритической воды, разделение методом обращенно-фазовой хроматографии с перегретой водой в качестве подвижной фазы и другие применения такой воды в качестве нового зеленого растворителя привели к необходимости понимания исследователями межмолекулярных взаимодействий и изменений свойств и структуры воды в этом температурном диапазоне. Известно, что при высоких температурах плотность, поверхностное натяжение, вязкость, полярность, диэлектрическая проницаемость, кислотность, водородные связи и некоторые другие физические свойства сверхкритической воды изменяются настолько, что она ведет себя как слабополярная органическая жидкость, способная растворять низкополярные вещества. Кроме того, в суб- и сверхкритических состояниях вода может служить либо новой зеленой реакционной средой, либо новым типом реагента с очень высокой реакционной эффективностью. В связи с этим для получения адекватной модели политермы внутреннего давления воды (P_i) воды в диапазоне температур 0–370⁰С построены модифицированные функции Морзе и Ридберга. Модифицированные функции Морзе и Ридберга воспроизводят температурную зависимость P_i воды с отклонениями, не превышающими 5% но в среднем отклонения

составляют 1 % в интервале температур 0–370 °С. Функции Морзе, Ридберга и их модификации позволили рассчитать составляющие внутреннего давления воды: давление отталкивания и давление притяжения. Выполнен анализ расчетов давлений отталкивания и притяжения воды.

Показано, что модифицированные функции Морзе и Ридберга также подходят для моделирования температурных зависимостей внутреннего давления *n*-спиртов (*n*-пропанол, *n*-бутанол, *n*-деканол) в диапазоне температур 10–90 °С, диолов (этиленгликоль, 1,3-пропандиол) и моноэтаноламина в диапазоне температур 5–60 °С. Функция Ридберга успешно моделирует температурные зависимости *n*-бутанола, *n*-деканола, диолов и моноэтаноламина, но не *n*-пропанола. Для улучшения моделирования температурных зависимостей этого вещества предложен модифицированный вариант функции Ридберга.

Результаты опубликованы в виде двух статей в журнале кварття 1 Mol. Liq. Полученный подход планируется распространить на водные растворы циклодекстринов и мицелл ПАВ.

Авторы: Штыков С.Н., shtykovsn@mail.ru (Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, кафедра аналитической химии и химической экологии).

Сорбционные методы

Предложен способ получения сорбентов на основе кремнезема, последовательного модифицированного полимерными полиаминами (ПА) (полигексаметиленгуанидином, поли(4,9-диоксадодекан-1,12-гуанидином), гексадиметрином, поли(диаллилдиметиламмонием), полиэтиленимином) и сульфопроизводными комплексообразующих органических реагентов. Закрепление полиаминов характеризуется высокой прочностью, сорбированные ПА не десорбируются с поверхности кремнезема разбавленными (1–6 М) растворами неорганических кислот. Эффективное закрепление сульфопроизводных органических реагентов достигается в диапазоне рН 2–9. При закреплении на поверхности аминированного кремнезема органические реагенты сохраняют свои комплексообразующие и хромофорные свойства.

Кремнезем, модифицированный ПА и производными хромотроповой кислоты (карбоксииарсеназо, Арсеназо I и Арсеназо III), использован для группового концентрирования и определения редкоземельных элементов в

лигнитах и фумаролах, а кремнезем, модифицированный ПА и Ализарин-комплексом или сульфопроизводными нитрозоафтолов, – для группового концентрирования и определения ионов металлов в природных объектах. Кремнезем, модифицированный ПА и 7-йод-8-оксихинолин-5-сульфо кислотой, использован для сорбционно-люминесцентного определения Zn(II) и сорбционно-фотометрического определения Fe(III) в природных водах.

Авторы: Лосев В.Н., losevvn@gmail.com (Красноярск, Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл» Сибирского федерального университета).

Разработана схема сорбционного концентрирования фенола и изомерных крезолов из потока воздуха на поверхностно-слоиных угольно-фторопластовых сорбентах и ВЭЖХ определения с флуориметрическим детектированием. Разработанные сорбенты позволяют в 2–3 раза увеличить степень концентрирования и в 1,5–2 раза сократить время сорбционного концентрирования по сравнению с традиционными объемно-пористыми активными углями. При времени концентрирования 30 мин нижняя граница диапазона определяемых концентраций аналитов составляет 2 мкг/м³, что в 4 раз ниже их ПДК в атмосферном воздухе.

Журнал «Сорбционные и хроматографические процессы», 2020, № 2.

Авторы: Родинков О.В., o.rodinkov@spbu.ru (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра аналитической химии).

Синтезирован магнитный сорбент на основе наночастиц Fe₃O₄ и сверхсшитого полистирола. Магнитная твердофазная экстракция предложена для концентрирования фенольных загрязнителей из водных сред. Достигнутый фактор насыщения (EF = 95 – 99) позволяет определять хлор- и нитрофенолы, гваякол и фенол методом ГХ-МС без предварительной дериватизации. Пределы обнаружения фенолов в реальном объекте составили 1.0 – 3.1 нг/л.

Интерпретированы годовые и сезонные колебания содержания фенолов, в том числе их зависимость от половодья, снеготаяния, выпадения осадков и

температуры воды и воздуха. Установлено распределение концентраций фенолов в водах водохранилища и донных отложениях.

Авторы: Суханов П.Т., pavel.suhanov@mail.ru; Губин А.С., goubinne@mail.ru; Кушнир А.А., kushnir_aleksei@mail.ru (Воронежский государственный университет инженерных технологий, кафедра физической и аналитической химии).

В качестве новых сорбентов для концентрирования нитрофуранов предложено использовать сверхсшитый и магнитный сверхсшитый полистиролы. Исследована сорбция фуразолидона, фуралтадона, фурадонина и фурацилина на этих сорбентах. 5-нитро-2-фуранальдегид предложен в качестве нового дериватизирующего агента при определении метаболитов нитрофуранов. Показано, что в выбранных условиях продуктами реакции дериватизации являются исходные нитрофураны. Это позволяет выбирать условия сорбции и определения метаболитов нитрофуранов на исходных нитрофуранах, что существенно удешевляет исследование и последующий анализ. Реализовано сочетание сорбционного концентрирования нитрофуранов на сверхсшитом и магнитном сверхсшитом полистиролах и их определение в элюате методом ВЭЖХ. Разработан способ определения нитрофуранов в воде и молоке, а также метаболитов нитрофуранов в яйцах и курином мясе.

Авторы: Дмитриенко С.Г., dmitrienko@analyt.chem.msu.ru; Толмачева В.В., nikatolm@mail.ru; Апяри В.В., apyari@mail.ru; Золотов Ю.А., zolotov@analyt.chem.msu.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования).

С целью расширения возможностей использования углеродного сорбента Нурегсарб для концентрирования и ВЭЖХ разделения/определения гидрофильных органических веществ продолжена разработка способов градиентного элюирования, включающего предварительную (до инжектирования) промывку колонки водой, с использованием растворов, содержащих формиат. Показано, что для увеличения времен удерживания и эффективного разделения алкилметилфосфоновых кислот, пестицидов глифосата и его аналогов целесообразно насыщать промывочный раствор углекислым газом, при этом время промывки для последующего эффективного разделения аналитов снижается с 15 до 5 мин.

Изучены особенности удерживания молочной, глюконовой, хинной и других карбоновых кислот (всего шесть аналитов) при ВЭЖХ разделении на сорбенте Hupercarb, в том числе с применением вышеописанного приема с промывкой колонки. Показано, что наибольшие времена удерживания аналитов с использованием предварительной промывки водой достигаются при замене 0.1% раствора муравьиной кислоты с рН 2.75 (как предложено ранее) на 0.1% раствор формиата аммония с рН 6.45 в составе подвижной фазы. В этом случае время удерживания, например, винной кислоты, за счет промывки увеличивается с 2.0 до 5.4 мин. Аналогично меняются и времена удерживания остальных аналитов. Установлена корреляция эффективности влияния промывки на времена удерживания аналитов с гидрофобностью аналита: чем выше гидрофобность, тем в меньшей степени выражен эффект увеличения времени удерживания аналита при проведении промывки.

Для изучения механизма удерживания гидрофильных аналитов на сорбенте Hupercarb совместно с сотрудниками лаборатории электрохимических методов собрана установка, позволяющая проводить ВЭЖХ разделение аналитов при приложенном к сорбенту электрическом потенциале. Установка включает в себя потенциостат PalmSens EmStat2 и хроматограф Shimadzu LC-20. Реализована двухэлектродная схема подключения потенциостата: объединены вспомогательный электрод и электрод сравнения. В диапазоне потенциалов от 0 до +300 мВ изучено удерживание бензосульфоната натрия и динатриевой соли 1,5-нафталиндисульфоновой кислоты в подвижной фазе, содержащей 0,1 М хлорида и перхлората лития. Показано, что при увеличении приложенного потенциала времена удерживания аналитов существенно возрастают.

Авторы: Статкус М.А., mstatkus@gmail.com; Цизин Г.И., tsisin@analyt.chem.msu.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования).

Исследованы магнитные, сорбционные свойства и структурные характеристики гидрофобизированных кремнеземов, модифицированных наночастицами магнетита. Установлено, что сорбционные и магнитные свойства таких кремнеземов зависят от размера частиц исходной матрицы. Так, синтезированы сорбенты на основе кремнезема с размером частиц 100–200 мкм (ХМК-С16-100) и 7 мкм (ХМК-С16-130/Fe₃O₄). Намагниченность насыщения сорбентов, полученных в одинаковых условиях, составила 0,8 для

сорбентов крупной фракции и 2,2 э.м.е./г для мелкозернистого сорбента, соответственно. Показано, что полученный мелкозернистый магнитный сорбент по кинетическим параметрам и эффективности сорбции превосходит соответствующий крупнозернистый сорбент. Установлено, что эффективность извлечения аналитов на полученных магнитных сорбентах уменьшается в ряду: 2,4,6–трихлорфенол > 2,4–дихлорфенол > 4–хлор–3–метилфенол > 2,4–диметилфенол > 2,4–динитрофенол > 4–нитрофенол, что коррелирует с фактором гидрофобности веществ и значением pK_a . Найдены условия количественной десорбции аналитов ацетонитрилом для их определения методом ВЭЖХ-МС.

Авторы: Тихомирова Т.И., tikhomirova-tatyana@yandex.ru; Цизин Г.И., tsisin@analyt.chem.msu.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования).

Методом магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ) изучено влияние рН, массы сорбента, концентрации красителя, времени перемешивания на сорбцию пищевых азокрасителей Е-110 и Е-122 на наночастицах магнетита, модифицированных полиэтиленимином (ПЭИ). Показано, что количественное извлечение Е-110 достигается при рН 8–9, а Е-122 – при рН 5–10. Установлено, что сорбция пищевых азокрасителей на наночастицах $Fe_3O_4@PЭИ$ удовлетворительно описывается моделью Ленгмюра. Показано, что красители количественно (на 95–98%) десорбируются 0,1 М водным раствором NaOH. Установлено, что наибольшая степень извлечения красителей в интервале концентраций 10^{-7} – 10^{-5} М достигается при массе МНЧ 10–13 мг. Предложен способ, позволяющий проводить концентрирование красителей 12–15 раз. Показана принципиальная возможность определения красителей в напитках.

Авторы: Штыков С.Н., shtykovsn@mail.ru (Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, кафедра аналитической химии и химической экологии).

Получены новые бактерицидные композиты на основе глауконита Белоозерского месторождения Саратовской области. Композиты получены сорбционной иммобилизацией метиленовго синего, цетилприридиния хлорида и их смесью на обогащенной фракции глауконита. Рассчитана сорбционная емкость глауконита по отношению к иммобилизованным

реагентам. Показано, что изотермы адсорбции-десорбции азота на глауконите относятся к IV типу по классификации Деминга и Теллера (классификация БЭТ), и образец характеризуется наличием мезопор размером от 2 до 50 нм. Выявлено увеличение антибактериального действия полученных композитов на стандартные штаммы *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli* относительно отдельных веществ. Полученные композиты предназначены для применения в медицине и ветеринарии.

Авторы: Чернова Р.К.; Русанова Т.Ю., tatyanarys@yandex.ru; Селифонова Е.И. (Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, кафедра аналитической химии и химической экологии).

Разработан способ разделения α - и β -аланина, а также смесей аминокислот, содержащих α -аланин на полимере с молекулярным отпечатком α -аланина. Сорбенты получены методом нековалентного импринтинга на основе сополимера диангирида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом. Установлено, что на полимере с молекулярным отпечатком сорбируется только α -аланин, что свидетельствует о способности синтезированных полимеров распознавать аминокислоту, которая использовалась в качестве шаблона при их синтезе.

Авторы: Зяблов А.Н., alex-n-z@yandex.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

Исследовано взаимодействие оптических изомеров аланина с новыми хиральными сорбентами – углеродными нанотрубками (УНТ). Изотермы сорбции показывают, что сорбция D-аминокислот является более высокой (почти в 3 раза), чем L-аминокислот, что может служить основой их разделения. Рассчитаны теоретические коэффициенты разделения данных оптических изомеров на УНТ МКnano_S1 и предложены оптимальные условия разделения. Методами квантовой химии показано, что D-аминокислоты имеют более высокую энергию адсорбции на правовращающих УНТ и большее число контактов функциональных групп аминокислоты с поверхностью УНТ, что обуславливает большее сродство УНТ к D-изомеру. Результаты исследований могут лечь в основу разработки наносорбента для технологического разделения оптических изомеров.

В мировой литературе практически отсутствуют работы по исследованию взаимодействия УНТ с оптическими изомерами. Выполненное исследование является пионерским в данном направлении.

Авторы: Бутырская Е.В., bev5105@yandex.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

Исследованы гидратационные и сорбционные характеристики низкоосновного анионообменника при его использовании в качестве сорбента для извлечения пара-гидроксibenзальдегида. Получены изотермы сорбции воды анионообменником в форме свободного основания и форме, насыщенной замещенным бензальдегидом.

Авторы: Елисеева Т.В., tatyanaeliseeva@yandex.ru; Воронюк И.В., i.voronyuk@yandex.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

Продолжено исследование свойств сорбентов на основе сульфозетилированных аминополимеров для разделения и концентрирования ионов металлов на стадии пробоподготовки. Установлены закономерности сорбции хлоридных комплексов ионов благородных металлов (платины(IV), палладия(II), золота(III)) сорбентами на основе полиэтиленимина и полиаллиламина в зависимости от степени их сульфозетилирования, а также условий проведения сорбционного концентрирования. Установлена принципиальная возможность использования сорбента на основе полиаллиламина для селективного концентрирования палладия(II) в присутствии платины(IV) и ряда сопутствующих ионов металлов. Разработана методика разделения платины(IV), палладия(II) и золота (III) при сорбции в статических условиях материалом на основе полиэтиленимина с максимальной степенью модифицирования.

Авторы: Петрова Ю.С., Petrova.Yu.S@mail.ru ; Неудачина Л.К., Ludmila.Neudachina@urfu.ru (Екатеринбург, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Институт естественных наук и математики, кафедра аналитической химии и химии окружающей среды)

Установлена высокая избирательность N-функционализированных полимеров по отношению к ионам золота. Установлено, что закрепление 3-аминопропильных и 2-аминоэтил-3-аминопропильных групп на полисилоксановой матрице обеспечивает получение сорбентов, селективно извлекающих ионы золота из многокомпонентных систем. Существенное влияние на селективность сорбции оказывает кислотность среды. Показано, что проведение сорбции и десорбции аналита позволяет "сбросить" основные компоненты матричного раствора и получить концентрат ионов золота, что в свою очередь увеличивает чувствительность определения аналита.

Продолжено изучение сорбционных свойств полисилоксана, модифицированного группами рубеоноводородной кислоты, по отношению к ионам золота и серебра при их одновременном присутствии в растворе. Результаты позволили найти условия разделения серебра и золота на дитиооксамидированном полисилоксане и получения концентратов ионов металлов. По сравнению с известными методами предлагаемый способ не требует использования токсичных растворителей, отличается высокой селективностью.

Авторы: Холмогорова А.С., kholmogorovaa@mail.ru; Неудачина Л.К., Ludmila.Neudachina@urfu.ru (Екатеринбург, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Институт естественных наук и математики кафедра аналитической химии и химии окружающей среды).

Разработан метод химического модифицирования поверхности оксигидроксида алюминия (бемита γ -AlO(OH)) комплексообразующими лигандами – нитрилтри(метиленфосфоновой) (НТФ) и гидроксиэтилидендифосфоновой (ОЭДФ) кислотами. Проведено исследование исходного (бемит) и модифицированного (НТФ-бемит) носителей методами РФА, РФЭС, ИК-спектроскопии, БЭТ, СЭМ, термического анализа. Изучены протолитические и комплексообразующие свойства НТФ/ОЭДФ на поверхности. Анализ полученных данных позволяет заключить, что в связывании с поверхностью бемита принимает участие только одна из фосфоновых групп НТФ/ОЭДФ. Показано, что модифицирующее покрытие значительно увеличивает сорбционную способность бемита по отношению к ионам тяжелых металлов (Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Co(II), Ni(II)). Установлено, что сорбция ионов металлов из водных растворов с позиции теории образования поверхностных комплексов

может быть описана моделями, включающими комплексы состава $\equiv\text{Al-LNi M i-3}$ ($i=0, 1, 2, 3$). Закрепление НТФ/ОЭДФ на поверхности приводит к уменьшению устойчивости комплексов металлов по сравнению с их аналогами в растворах. Предложен механизм связывания ионов металлов полученными комплексообразующими сорбентами. Полученные модифицированные носители могут быть использованы для концентрирования и разделения ионов металлов, включая ионообменную и комплексообразовательную хроматографию.

Авторы: Кропачева Т.Н., krop@uni.udm.ru (Ижевск, Удмуртский государственный университет, кафедра фундаментальной и прикладной химии).

Получение аналитических результатов нового качества при проведении исследований в области геохимии, космохимии и др. дисциплинах является важным условием достижения прорывных результатов. Хотя метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) и отличается очень низким пределом обнаружения, тем не менее, содержание редкоземельных элементов в ультраосновных породах (перидотиты и т.п.) находится на уровне $10^{-7}\%$ и ниже, что делает их определение методом МС-ИСП в ряде случаев практически невозможным. Исследована сорбционная способность различных типов углеродных материалов (нанотрубки, оксид графена, наноалмазы и др.). Показано, что некоторые окисленные (карбоксилированные) материалы способны количественно сорбировать редкие и редкоземельные элементы. Последующий анализ сопряжен с растворением концентрата в кислоте и определением методом МС-ИСП. Разработаны способы очистки, синтеза и характеристики сорбентов. В случае анализа реальных образцов предлагается вводить изотопные метки, которые обеспечивают анализ методом изотопного разбавления и/или обычным способом введения коррекции на выход элемента при концентрировании. Применение разработанного подхода позволяет снизить нижний предел обнаружения на один-два порядка.

Авторы: Колотов В.П., kolotov@geokhi.ru (Москва, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, лаборатория методов исследования и анализа веществ и материалов).

Разработаны подходы к определению мышьяка и селена методами рентгеновской флуоресценции и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой после выделения на гетерополимерном S,N-содержащем сорбенте. Исследована сорбция мышьяка(III) и селена(IV) на серу-, азотсодержащих сорбентах разной структуры в зависимости от времени контакта фаз, температуры и состава растворов с применением методов ИСП-МС и ИСП-АЭС. Найдены условия для совместного и отдельного извлечения аналитов. Установлены ограничения метода ИСП-МС для определения мышьяка и селена после их сорбционного концентрирования. С помощью метода микро-РФА установлен состав серу-, азотсодержащих сорбентов, сделаны выводы о связи элементного состава сорбентов и их сорбционных свойств. Показано, что возможно микро-рентгенофлуоресцентное определение мышьяка и селена в фазе сорбента.

Авторы: Филатова Д.Г., gak1.analyt@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория спектроскопических методов анализа).

Изучена сорбция фенольных соединений различных типов из водных экстрактов лекарственного растительного сырья семейств Зверобойные (*Hypericum perforatum* L.) и Яснотковые (*Thymus serpyllum* L., *Salvia officinalis* L.) на различных сорбентах для дальнейшей идентификации аналитов. Фенольные соединения извлекали на октадецилсиликагеле (Strata C18-E), сополимере стирола и дивинилбензола, химически модифицированном N-винилпирролидоном (Strata X), сополимере дивинилбензола и N-винилпирролидона, проявляющем гидрофильно-липофильную двойственность (Oasis HLB), а также на непористом графитированном углероде (Supelclean ENVI-Carb). Установлены основные сорбционные характеристики по отношению к целевым соединениям, изучена возможность их десорбции. При использовании Strata X и Oasis HLB коэффициент концентрирования составил 5, а применение Oasis HLB обеспечило достижение его величины 20–32.

Авторы: Темердашев З.А., temza@kubsu.ru (Краснодар, Кубанский государственный университет, кафедра аналитической химии).

Развиты новые подходы для получения модифицированных магнитных частиц (ММЧ) и их применения для извлечения платиновых металлов.

Предложен метод для одновременного получения и модификации наночастиц. Для модификации магнетита использовали ионные жидкости: Cyphos® IL 101, Cyphos® IL 1, 101-бутил-3-метилимидозолий фторфосфат, 1-бутил-3-метилимидозолий бис(трифторметилсульфонил)имид, 1-октил-3-метилимидозолий гексафторфосфат. Частицы изучены различными физико-химическими методами. Показано, что платиновые металлы количественно извлекаются из смеси 0.1 М HCl и 1 М NaCl, и десорбируются 2 М HNO₃.

Mokhodoeva O., Shkinev V., Maksimova V., Dzhenloda R., Spivakov B. Recovery of platinum group metals using magnetic nanoparticles modified with ionic liquids // Separation and Purification Technology. - 2020. – v. 248, 1 October 2020, p. 117049. doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117049.

Для изучения взаимодействия различных модифицированных магнитных наночастиц с компонентами биологических сред при их медицинском применении использовали метод МС-ИСП высокого разрешения. Показано, что синтезированные в двухфазных водных ПЭГ-соль системах магнитные наночастицы, модифицированные ионной жидкостью, наиболее подходят для биомедицинского применения.

Olga V. Kuznetsova, Olga B. Mokhodoeva, Valeria V. Maksimova, Rustam Kh. Dzhenloda, Maciej Jarosz, Valery M. Shkinev, Andrei Timerbaev. High-resolution ICP-MS approach for characterization of magnetic nanoparticles for biomedical applications. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2020, v.189, 10 September 2020, 113479. p. 113479. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2020.113479>.

Авторы: Шкинев В.М.,; vshkinev@mail.ru; Моходоева О.Б., Дженлода Р.Х., Спиваков Б.Я., Тимербаев А.Р. (Москва, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, лаборатория концентрирования).

Установлена высокая поглощающая способность фильтрующих материалов на основе природного диатомита к нефтепродуктам. Выявлена возможность их вымывания водой в противоточном режиме. Рассчитаны характеристики динамических процессов поглощения и элиминации. Предложен механизм поглощения нефтепродуктов фильтрующим материалом.

Авторы: Хохлов В.Ю., vladkh70@mail.ru; Хохлова О.Н. okxox@yandex.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

Жидкостная экстракция

Предложен способ определения нитрит-ионов (0,7–70 нг/мл), включающий обработку анализируемой пробы растворами 4-нитроанилина и дифениламина (полученные их диспергированием в растворе додецилсульфата натрия, ДДС), выделение из полученной реакционной смеси мицеллярной фазы ПАВ и оценку содержания нитрит-ионов по градуировочному графику или визуально-тестовым методом сравнением окраски мицеллярных фаз с окраской цветовой шкалы. Смесь 4-нитроанилина и ПАВ добавляют к анализируемой пробе в количестве $1 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-3}$ М и $2 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ М соответственно, а смесь дифениламина и ДДС в количестве $1 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-3}$ М и $2 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ М. Выделение мицеллярной фазы осуществляют путём добавления к реакционной смеси 2,7–4,1 М HCl.

Авторы: Доронин С.Ю., doroninsu@mail.ru (Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, кафедра аналитической химии и химической экологии).

Изучен компонентный состав эфирного масла шалфея лекарственного (*Salvia officinalis* L.), полученного различными экстракционными способами. Исследовано извлечение эфирных масел гидродистилляцией, докритической, сверхкритической флюидной и субкритической экстракцией в сочетании с сорбционным и жидкостно-жидкостным концентрированием. Компоненты идентифицировали путем сопоставления полученных масс-спектров со спектрами индивидуальных соединений и данными библиотек NIST07, WILEY8. Исследования экстрактов шалфея лекарственного показали, что при всех способах экстракции основными эфирномасличными компонентами являются 1,8-цинеол, камфора, α -туйон, β -туйон, борнеол, 4-терпинеол, β -кариофиллен, β -кариофиллен оксид, веридифлорол. Содержание аналитов в экстрактах варьируется в зависимости от способа извлечения. В общей сложности в экстрактах идентифицированы 104 компонента, из которых 30 извлекаются гидродистилляцией, 32 – докритической CO₂-экстракцией, 14 – сверхкритической флюидной экстракцией, 46 и 62 соединения – субкритической экстракцией с сорбционным и жидкостно-жидкостным извлечением в органическую фазу. Увеличение числа компонентов, полученных в более жестких условиях, по сравнению с гидродистилляцией

свидетельствует, возможно, о разложении извлекаемых веществ, исключение составляет камфора.

Авторы: Темердашев З.А., temza@kubsu.ru (Краснодар, Кубанский государственный университет, кафедра аналитической химии).

Изучена экстракция аминокислот фенилаланина, тирозина, гистидина и пролина в двухфазных системах на основе поли-N-винил-формамида (ПВФ) и сополимера N-винилформамида с N-винил-имидазолом (ВФ-ВИ) с применением в качестве высаливателя сульфата аммония с концентрацией 20 мас. %. Установлено, что тирозин извлекается лучше других аминокислот в системах с ПВФ в качестве экстрагента, а гистидин экстрагируется более эффективно в системах ВФ-ВИ (обе аминокислоты извлекаются более, чем на 98%). Предложен механизм межмолекулярных взаимодействий в системах полимер–аминокислота. С учетом результатов экстракции индивидуальных аминокислот предложены оптимальные системы для разделения и селективного определения двухкомпонентных растворов аналитов. Для идентификации и отдельного определения аминокислот применен электрофоретический метод. Использование поли-N-винилформамида позволяет провести экстракционно-электрофоретическое определение аминокислот в таблетированных фармацевтических препаратах “Гистидин” (“ОЗОН”, Россия) и “Пролин” (“Vitaline”, США). Производителями заявлено содержание гистидина 500 мг на одну таблетку, найдено 487 ± 6 мг; пролина заявлено 25 мг, найдено 24.6 ± 0.2 мг.

Доклады Российской Академии Наук. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 492–493. С. 9–13.

Авторы: Мокшина Н.Я., moksnad@mail.ru; Шкинев В.М., vshkinev@mail.ru; Спиваков Б.Я. (Воронеж, Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина, кафедра физики и химии; Москва, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, лаборатория концентрирования).

Разработан способ извлечения и отдельного определения витаминов В₂ и В₆, заключающийся в повышении степени извлечения аналитов из водного раствора без применения вредных органических растворителей, отдельном определении витаминов с применением электрофоретического анализа водной фазы с УФ-детектированием. В органическую фазу

переходит более 98 % витаминов от их исходного содержания в водном растворе. В качестве экстрагента применяли раствор экологически безопасного сополимера N-винилформамида с 1-винил-3,5-диметилпиразолом.

Патент № 2712666. Оpubл. 30.01.2020. Бюл. № 4.

Авторы: Мокшина Н.Я., moksnad@mail.ru; Пахомова О.А. (Воронеж, Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина, кафедра физики и химии; Елецк, Елецкий госуниверситет им. И.А. Бунина, кафедра химии и биологии).

Предложены новые подходы к пробоподготовке объектов со сложной матрицей (*сыворотка крови, моча, культуральные среды*) для целевого (*карбоновые и аминокислоты, биогенные амины, антиоксиданты полифенольного типа, белки, фенольные экотоксиканты, стероидные гормоны*) и нецелевого (*образцы мочи пациентов с диагнозом рак предстательной железы*) метаболического профилирования. Для целевого метаболического профилирования стероидных гормонов выявлены возможности микроэмульсионной и дисперсионной жидкостной экстракции с последующим анализом методами ОФ ВЭЖХ-УФ и ОФ ВЭЖХ-МС.

Авторы: Карцова Л.А., kartsova@gmail.com (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра органической химии, лаборатория хроматографии).

Исследована экстракция ионов РЗЭ и переходных металлов новыми легкоплавкими комбинированными растворителями (*deep eutectic solvents*) на основе солей четвертичного аммония. Показана высокая эффективность экстракции, изучена возможность реэкстракции. Оптимизирован состав растворителя; прояснена роль отдельных его компонентов в экстракции.

Получен и изучен ряд двухфазных водных систем на основе солей тетраалкиламмония для концентрирования как ионов металлов (РЗЭ, переходные), так и органических соединений (пищевые красители, лекарственные препараты, например, диклофенак, флавоноиды). Особый интерес представляют некоторые твердые соли, дающие гетерогенные системы жидкость-жидкость с высоким содержанием воды в обеих фазах без высаливателя. Для разделения фаз и улучшения аналитических характеристик разрабатываемых методик использован общий методический

прием – выделение экстракта на гидрофобном коллекторе из волокнистого нетканого полипропилена.

Авторы: Плетнев И.В., pletnev@analyt.chem.msu.ru; Смирнова С.В., sv_v_smirnova@mail.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования).

Другие методы разделения и концентрирования

Исследованы возможность отделения микропримесей мышьяка и сурьмы от макрокомпонентов Fe, Cr, Mo, W осаждением последних, а также закономерности соосаждения микрокомпонентов. Показано, что соосаждение микрокомпонентов при осаждении Fe, Cr, W, Mo подавляется при введении в раствор фтороводородной кислоты. Это приводит к уменьшению удельной поверхности, пористости осадков и ингибированию процесса соосаждения. Разработан способ одновременного определения мышьяка и сурьмы в легированной стали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с предварительным отделением макрокомпонентов – Fe, Cr, Mo и W.

Авторы: Майорова А.В., imeturoan@mail.ru (Екатеринбург, Институт металлургии УрО РАН).

Подготовлен обзор, посвященный анализу современного состояния статического варианта парофазного анализа (ПФА) – одного из наиболее востребованных методов пробоподготовки – при определении летучих органических веществ в жидких и твердофазных объектах. Рассмотрены теоретические основы метода, его основные закономерности и области применения. Отмечены основные тенденции развития статического ПФА: расширение круга анализируемых объектов и определяемых веществ; появление и развитие комбинированных вариантов пробоподготовки на основе сочетания ПФА и сорбционного концентрирования аналитов из газа-экстрагента. Сопоставлены аналитические возможности активно разрабатываемых технических средств автоматизации ПФА – различных вариантов паро-жидкофазной и паро-твердофазной микроэкстракции.

Журнал аналитической химии, 2020, № 1.

Авторы: Родинков О.В., o.rodinkov@spbu.ru (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра аналитической химии).

Тупиковый и тангенциальный метод последовательной многоступенчатой фильтрации с порами 8, 1.2, 0.45 и 0.2 мкм применен для изучения форм и количества металлов в водах озера Имандра в зонах воздействия отходов металлургических предприятий. Показано, что зоне смешения сбросных вод предприятий наблюдаются более высокие содержания Ni, Cu и Pb, содержание других элементов в форме суспензий также увеличивается с увеличением глубины. Отмечено также влияние климатического фактора на распределение форм металлов в водах арктических озер.

Проанализированы наиболее распространенные методы установления физико-химических свойств природных полимеров и их взаимодействия с ионами металлов. Представлен литературный обзор исследования форм нахождения металлов в природных водных объектах – озерах, реках и морях. В статье рассмотрены основные взгляды на поступление и преобразование гумусовых веществ в природных водах.

М. И. Дину, В. М. Шкинев. Комплексообразование ионов металлов с органическими веществами гумусовой природы: методы исследования и структурные особенности лигандов, распределение элементов по формам.// ГЕОХИМИЯ, 2020, № 2, с. 1–13 1. DOI: 10.1134/S001675252002003X.

Авторы: Шкинев В.М., vshkinev@mail.ru; Дину М.И., Моисеенко Т.И. (Москва, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, лаборатория концентрирования).

Разработан оригинальный способ низкотемпературного фракционирования тяжелых нефтей и нефтяных остатков на узкие углеводородные фракции с использованием сверхкритической флюидной экстракции при добавлении заданных количеств модификатора (органического растворителя) в состав сверхкритического CO₂ (СК-CO₂). Анализ состава и свойств узких фракций, выделяемых предложенным методом, позволяет получить детальную информацию о химическом составе нефтей и недистиллируемых нефтяных остатков.

Разработан не имеющий мировых аналогов способ выделения нефтяных асфальтенов на базе процесса GAS (gas anti-solvent) с использованием сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂) в качестве анти-растворителя. Предлагаемый метод выделения асфальтенов делает возможным единовременное получение асфальтенов в количестве, достаточном для последующего изучения их состава и свойств. Установлено, что увеличение температуры выше 70°C в области давлений больше 200 бар способствует увеличению селективности разделения смол и асфальтенов, концентрированию асфальтенов в составе осаждаемых фракций и получению более сухих твердых частиц. Доказано, что добавление толуола в качестве разбавителя к нефтяному образцу препятствует активному соосаждению смол, способствуя увеличению средней молекулярной массы (ММ), ароматичности и полярности выделяемых фракций СО₂-асфальтенов.

Авторы: Марютина Т.А., tatiana@maryutina.ru; Магомедов Р.Н., Припахайло А.В. (Москва, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН).

Изучены характеристики разделения гетероциклической аминокислоты и минеральной соли методом электродиализа с ионообменными мембранами. Исследованы особенности электродиализа растворов ароматической аминокислоты и минеральной соли с использованием биполярных и анионообменных мембран. Выявлено отравление анионообменных мембран и анионообменного слоя биполярных мембран растворами ароматической аминокислоты, выражающееся в увеличении сопротивления мембран, уменьшении каталитической активности функциональных групп монополярной мембраны и анионообменного слоя биполярной мембраны. При длительном контакте монополярной мембраны с растворами ароматической аминокислоты наблюдается снижение потоков амфолита.

Авторы: Елисеева Т.В., tatyanaeliseeva@yandex.ru; Харина А.Ю. (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

Установлены возможности различных вариантов внутрикапиллярного концентрирования в условиях капиллярного зонного электрофореза, капиллярной электрохроматографии, микроэмульсионной электрокинетической хроматографии: *стэкинг с усилением поля, стэкинг с*

большим объемом вводимой пробы, свипинг; гибридный вариант - сочетание стэкинга со свипингом; электростэкинг; ввод мицеллярной пробки.

Применение стэкинга с усилением поля обеспечило детектирование и определение аминокислот в культуральных средах для культивирования *Escherichia coli*. Степени концентрирования составили 10–15; пределы обнаружения снижены до 1×10^{-6} М.

Выявлены аналитические возможности полимерных наночастиц – сополимеров стирола и дивинилбензола с терминальными сульфо- и четвертичными аммонийными группами (*нанокатионит* и *наноанионит*), соответственно) в качестве модификаторов электрофоретических систем при оптимизации условий электрофоретического разделения и внутрикапиллярного концентрирования органических кислот, катехоламинов и аминокислот для дальнейшего целевого метаболического профилирования этих аналитов. Предложенные варианты позволили снизить пределы обнаружения аминокислот в ~10 раз, что сделало возможным их определение в биологических жидкостях (образцах мочи).

D. Polikarpova, D. Makeeva, N. Kolotilina, A. Dolgonosov, M. Peshkova, L. Kartsova. Nanosized cation exchanger for the electrophoretic separation and preconcentration of catecholamines and amino acid., Electrophoresis 2020, 41, 1031–1038, DOI: 10.1002/elps.201900416.

Авторы: Карцова Л.А., kartsova@gmail.com (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра органической химии, лаборатория хроматографии).

С использованием техники экстракционного вымораживания под действием центробежных сил изучена возможность пробоподготовки различных объектов при ГХ-МС-определения полициклических ароматических углеводородов. Оптимизированы условия экстрагирования аналитов смесью ацетонитрила с водой из образцов почв и донных отложений. Общий объем экстрагирующей смеси составил 10 мл при экстракционном вымораживании под действием центробежных сил при температуре морозильной камеры -28° С, скорости вращения ротора центрифуги 4000 об/мин для навески образца 1–2 г. «Легкие» ПАУ (нафталин, 2-метилнафталин, аценафтилен, бифенил, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен и пирен) эффективно извлекались при 15 % ацетонитрила в экстракционной смеси. Пределы обнаружения аналитов при

этом составили 0.83–0.92 мкг/кг. Для одновременного ГХ-МС-определения 20 «легких» и «тяжелых» ПАУ концентрация ацетонитрила в экстракционной смеси должна составлять не менее 50 %. В этих условиях степень извлечения «легких» ПАУ составляла от 83 % до 97 %, «тяжелых» – от 61 % до 92 %. Разработанная методика экспрессна, позволяет проводить извлечение аналитов и очистку экстрактов в одну стадию, а также определять ПАУ ниже установленных ПДК для почв и донных отложений. Показатели эффективности извлечения и концентрирования ПАУ из указанных объектов разработанным способом сопоставили с известными альтернативными вариантами и получили удовлетворительную сходимость.

Авторы: Темердашев З.А., temza@kubsu.ru (Краснодар, Кубанский государственный университет, кафедра аналитической химии).

Методы обнаружения и идентификации

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучены теплофизические свойства жидких при комнатной температуре растительных масел. Установлены характеристические тепловые эффекты этих масел – температуры максимумов эндотермических пиков и их площади на термограммах ДСК. В качестве идентификационных показателей обсуждены эндотермические пики разной интенсивности на кривых плавления жидких растительных масел в диапазонах от –40 до –15°C, от –25 до –8°C, от –19 до +6°C и от –10 до +4°C. Координаты максимумов этих пиков по оси абсцисс (T_i) и их площади (S_i) значимо коррелируют с содержанием основных жирных кислот и триацилглицеринов (W_i , %), определенных методом обращенно-фазовой ВЭЖХ. Показана возможность эффективно контролировать методом ДСК подлинность растительных масел.

Метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) использован по теплофизическим данным - температуре максимумов эндотермических пиков и их площади, для оценки подлинности и качества масла какао и шоколадной глазури. Данные ДСК сопоставлены с хроматографическими данными по триглицеридному составу жировой фазы масла какао, эквивалентов масла какао и его заменителей. ДСК позволяет надежно идентифицировать образцы масла какао и глазури по кривым плавления в диапазоне температур от -100 до +50 °C. Установлено, что основной пик плавления масла какао и его заменителей, обусловленный

наличием определенного набора триглицеридов, наблюдается в диапазоне температур от -5 до 30 °С. При исследовании глазурей пик плавления видоизменяется: раздваивается, расширяется или сужается. Дополнительное применение компьютерного разделения суперпозиции неразделенных пиков на кривых плавления ДСК увеличивает информативность метода и повышает надежность идентификации жировой фазы.

Авторы: Рудаков О.Б., robi57@mail.ru (Воронежский государственный технический университет, кафедра химии и химической технологии материалов).

СПОСОБЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ АНАЛИЗА И ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ОБЩИЕ ПОДХОДЫ К АНАЛИЗУ

Анализ в потоке

Разработана проточная ячейка со сменным реактором для определения субстратов и ингибиторов ферментов, получаемая из полимолочной кислоты с помощью 3D-печати. Рабочим электродом служили планарные углеродные электроды, изготавливаемые на поликарбонатной пленке с помощью трафаретной печати. Иммуобилизацию фермента проводили на сменном реакторе, помещаемом в тонкослойную рабочую камеру, для обеспечения потока фонового электролита использовали плунжерный насос ALS. Показана возможность определение пероксида водорода по току ее каталитического восстановления в присутствии фталоцианина кобальта, берлинской лазури и политионина. Работоспособность ячейки продемонстрирована на примере определения мочевины по концентрации пероксида водорода, образующегося при окислении аналита кислородом в присутствии уриказы. Проведена оптимизация состава модифицирующего покрытия рабочего электрода, условий иммобилизации фермента, операционных характеристик определения пероксида водорода (скорость потока, объем сменного реактора, состав электролита, pH). Проточная ячейка может найти применение в рутинном анализе органических соединений - субстратов оксидоредуктаз - при контроле качества пищевой продукции.

Авторы: Евтюгин Г.А., Gennady.Evtugyn@kpfu.ru (Казанский (Приволжский) Федеральный университет, кафедра аналитической химии).

Тест-методы и тест-средства анализа

Получены индикаторные бумаги с иммобилизованным нингидрином, п-диметиламинобензальдегидом и реактивом Фелинга для тест-определения антибиотика бета-лактамного ряда амоксициллина. Подобраны оптимальные условия проведения реакции при варьировании концентрации реагентов, рН, температуры и времени нагревания тест-средств. Получены цветовые шкалы для визуально-колориметрического и цветометрического определения амоксициллина. Обработку изображений тест-средств проводили с применением цифровых технологий, авторского приложения для смартфона под управлением операционной системы Android и специализированного программного обеспечения (Adobe Photoshop). Определены значения цветовых параметров по цветовым моделям RGB, CMYK, HSB и выбраны оптимальные каналы по яркости, контрастности, чувствительности. Построены линейные зависимости выбранных цветовых параметров от концентрации β -лактама. Для качественной и количественной оценки содержания антибиотика также применены геометрические параметры (площадь – S, периметр – P) лепестковых диаграмм. Градуировочные зависимости линейны в интервале 1 – 32 мг/мл, для систем амоксициллин – иммобилизованные нингидрин ($R_2 = 0.973$), п-диметиламинобензальдегид ($R_2 = 0.991$), реактив Фелинга ($R_2 = 0.997$).

Авторы: Косырева И.В., i_kosyreva@mail.ru; Тумская А.В. (Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, кафедра аналитической химии и химической экологии).

Представлены общие принципы получения диагностической информации для оценки состояния верхних дыхательных путей телят по сигналам массива из 8 химических газовых сенсоров пьезосорбционного типа на наноструктурах в парах конденсата выдыхаемого воздуха. В задачи исследования входил поиск приемов выделения аналитической информации из многомерных данных электронного носа для оценки состояния верхних дыхательных путей: от первых признаков респираторного заболевания до трахеобронхитов и бронхопневмонии. Проанализированы результаты разработки простых алгоритмов для оценки состояния верхних дыхательных путей телят по 2-х минутному анализу запаха 1 мл биопробы без

пробоподготовки. Предлагаемая последовательность обработки информации позволяет оценить состояние телят практически в режиме реального времени без перевозки проб в специализированные лаборатории.

Установлена значимая и достоверная (расч. $t_{0,05;90} = 0,201$) корреляция между лабораторными показателями анализа крови (концентрация гаптоглобина, гемоглобина, содержание лимфоцитов, сегментоядерных нейтрофилов) и клиническими показателями состояния органов дыхания у телят и 49-ю параметрами эффективности сорбции A_{ij} и массовыми долями ($w, \%$) сорбируемых летучих соединений из проб носовой слизи телят на массиве сенсоров с пленками из метилового оранжевого, тритона X-100, биогидроксиапатита, оксида нитрата циркония, полиэтиленгликоля 2000, карбоксилированных углеродных нанотрубок. Построена математическая модель прогнозирования диагностической группы телят: 1) «здоровые со стороны дыхательной системы», 2) «с субклиническим течением респираторных заболеваний», 3) «с симптомами поражения органов дыхания» по выходным данным сенсоров (с коэффициентами корреляции более 0,5) при анализе газовой фазы над пробами носовой слизи телят с погрешностью 30 %. Диагностика предсказания с использованием данной модели на новой выборке подтвердила ее адекватность применения. (Отчет РНФ – 2 этап).

Авторы: Шуба А.А., an-mishina@yandex.ru; Кучменко Т.А., tak1907@mail.ru; Умарханов Р.У., rus_270487@mail.ru; Черницкий А.Е. cherae@mail.ru (Воронежский государственный университет инженерных технологий, кафедра физической и аналитической химии).

Получены новые тест-средства из модифицированных NaOH нановолокон на основе полиакрилонитрила для предварительного хемосорбционного концентрирования некоторых ионов тяжёлых металлов (ТМ) и последующего их цветометрического суммарного определения. Значения сорбционных емкостей нановолоконных сорбентов для Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} составили соответственно 52, 87, 126, 153 и 162 мг/г. Рассчитаны коэффициенты распределения и концентрирования ионов ТМ. Оценены гидрофильно-гидрофобные свойства нановолокон по рассчитанным величинами краевых углов смачивания и водонепроницаемости. Осуществлена оценка правильности результатов сравнением с результатами ААС-определения исследованных ионов ТМ.

Авторы: Доронин С.Ю., doroninsu@mail.ru (Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, кафедра аналитической химии и химической экологии).

Предложен тест-метод определения пиридоксина (витамина В₆), содержащего гидроксикарильную группу, включающий его азосоединение с хромогенным индикатором диазо-тест-полоской, реагентом с функциональной диазоарильной группой, присоединенным к целлюлозному носителю через 1,3-дифеноксипропановый мостик. В результате реакции на тест-полоске получается связанный целлюлозой тетраденатный хелатирующий агент, способный образовывать хромогенный сине-фиолетовый комплекс с ионом Cu(II).

Авторы: Иванов А.В., sandro-i@yandex.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория хроматографии).

Для оценки содержания и качества пигментов в цветных цементах предложено использовать цветометрические параметры образцов цемента, полученные с применением цветовой системы RGB при помощи мобильных цветорегистрирующих устройств – смартфонов. Для обработки цифровых изображений опробовано несколько пакетов программного обеспечения для мобильных устройств. Определены технические и некоторые метрологические характеристики цифрового цветометрического способа контроля содержания красного и коричневого минеральных, желтого и розового органических пигментов в белом портландцементе. Для нивелирования возможных погрешностей определения параметров цветности анализируемого образца, связанных с освещением и техническими характеристиками цветорегистрирующего устройства, предложено использовать не абсолютные значения величин интенсивности компонент цветности R, G и B, а относительные. В качестве образца сравнения (эталоны белизны) выбран порошок BaSO₄.

Этим же методом изучены цветометрические характеристики извести, мела, золы уноса и шлака, а также двойных и тройных систем портландцемента с минеральными добавками, доля которых в системах варьировалась от 5 до 30 % в цветовой системе RGB. Контроль цветности

цементной продукции с применением смартфонов можно использовать для оперативного обнаружения минеральных добавок, отличающихся от портландцемента по параметрам цветности. Способ характеризуется простотой получения отклика, невысокой стоимостью и быстротой анализа.

Авторы: Рудаков О.Б., robi57@mail.ru (Воронежский государственный технический университет, кафедра химии и химической технологии материалов).

Химические сенсоры (без электрохимических)

Аннотация. Представлено 7 работ из 2х городов (Москва, Воронеж), 2-х классических (МГУ, ВГУ) и 1го инженерного (ВГУИТ) университетов, 1 малого предприятия, 4 научных группы (3 группы из Воронежа, 1 группа – из Москвы). Особенность работ 2020 года – объединение специалистов из разных направлений (химики, врачи, ветеринары, экологи, представители малого бизнеса).

По итогам 2020 года и представленным отчетам констатируется уменьшение числа научных групп на 20 % по химическим сенсорам.

Работы проводились по прикладным исследованиям, с широкой апробацией на реальных объектах.

Всего в отчетном году работы проводились в направлении развития и применения:

- **акустических** сенсоров (ПКР) (пьезокварцевые микровесы ОАВ-типа) с различными по природе покрытиями - твердотельные наноструктурированные, полимерные, полимерные с молекулярными отпечатками;

- **спектральных** сенсоров.

Показана перспективность применения разработанных сенсоров для определения:

Газовыми сенсорами:

- карбоновых кислот в паровоздушной смеси спиртосодержащей продукции. Используются немодифицированные пьезосенсоры и модифицированные полимерами с молекулярными отпечатками.

- летучих органических соединений (ЛОС) - продуктов разрушения кислородно-биоразлагаемых полиэтиленовых пленок при воздействии ультрафиолетового (УФ) излучения и нагревания;

- запаха детских игрушек из поливинилпластизоля системой искусственного обоняния для замены традиционной органолептической оценки;

- активности *Helicobacter pylori* по составу выдыхаемого воздуха;
- хронических заболеваний матки у молочных коров, в том числе послеродового метрита.

Обоснован *принципиально новый подход* по получению диагностической информации о здоровье по составу легколетучих соединений кожи с применением одного или массива пьезосенсоров с наноструктурированными материалами на электродах;

Жидкостными молекулярными сенсорами, действие которых основано на одновременном проведении нескольких (до 10) неселективных реакций с образованием хромофоров

- анализ антибиотиков и нестероидных противовоспалительных медицинских препаратов.

Из представленных результатов за 2020 год 2 получены при финансовой поддержке грантов РФФИ для молодых ученых, фонда «Инновации России» программа «УМНИК».

Указаны в рефератах публикации в журналах *Sensors*, *J Analyt Chem.* (группа Моросановой Е.И.), Журнале аналитической химии, *Talanta*, *Chemical Sensors* (группа Кучменко Т.А.)

Количество представленных рефератов составило 80 % от рефератов 2018 года. Уменьшение числа публикаций может отражать:

- падение интереса научных групп к химическим сенсорам и переход в биосенсоры, электрохимические сенсоры;
- сокращение научных коллективов и их численности.
- сокращение работ из-за пандемии.

Т.А. Кучменко

Рефераты:

На основе химических сенсоров многократного применения созданы портативные анализаторы газов для исследования летучих соединений кожи рук. Анализаторы позволяют в режиме реального времени (5 мин) фиксировать биомолекулы для оценки состояния здоровья. Анализаторы представляют собой простое в управлении устройство, соединяемое с персональным компьютером, стабильное в работе, пригодное для длительного использования. Проводятся испытания на добровольцах. Аналогов не выявлено.

Авторы: Кучменко Т.А., tak1907@mail.ru (Воронежский государственный университет инженерных технологий, кафедра физической и аналитической химии).

¹Получены результаты применения системы искусственного обоняния e-nose для обнаружения летучих органических соединений - продуктов разрушения кислородно-биоразлагаемых полиэтиленовых пленок при воздействии ультрафиолетового (УФ) излучения и нагревания. Изучено влияние прооксидантов, материалов на основе металлов переменной валентности, таких как D2w, стеарата и карбоксилата железа, на фотодеструкцию полиэтиленовых пленок (ПЭ). Установлена зависимость состава смесей ЛОС, выделяемых полиэтиленовыми пленками, от времени обработки, мощности УФ-облучения и природы модифицирующей добавки. Идентифицированы основные выделяемые летучие соединения и изучена динамика их образования для различных катализаторов при деструкции пластмасс. Предлагаемая система e-nose оказалась эффективным инструментом для оценки свойств прооксидантов катализатора.

E-nose for the monitoring of plastics catalytic degradation through the released Volatile Organic Compounds (VOCs) detection // Sensors and Actuators B: Chemical 322(2020) 128585. doi.org/10.1016/j.snb.2020.128585

²Разработан гибридный алгоритм по замене органолептической оценки запаха детских игрушек из поливинилпластизоля системой искусственного обоняния на основе массива 8 пьезосенсоров с хемометрической моделью обработки данных и предсказания уровня (баллы) и дескрипторов (вид) запаха, принятый у дегустаторов.

³Разработан неинвазивный способ оценки активности *Helicobacter pylori* по составу выдыхаемого воздуха с применением массива химических пьезосенсоров практически без ограничения по возрасту пациентов и их состоянию. Способ пригоден для прикроватной диагностики.

Development of a Method for Assessing Helicobacter Pylori Activity Based on Exhaled Air Composition with the Use of an Array of Piezoelectric Chemical Sensors // ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. 2020. том 75. № 4. с. 368–378. DOI: 10.31857/S004445022004009X.

⁴Положительно оценено применение прибора «электронный нос» для диагностики хронических заболеваний матки у молочных коров, в том числе послеродового метрита.

Вестник Российской сельскохозяйственной науки. 2020. № 2. С. 48-54. DOI: 10.17238/issn2072-6023.2020.3.107

Авторы: ¹Кучменко Т.А., tak1907@mail.ru; Умарханов Р.У. rus_270487@mail.ru; Львова Л., Larisa.lvova@uniroma2.it; (Воронеж-Рим)

²Кучменко Т.А., tak1907@mail.ru; Дроздова Е.В., Оленева Е., Кирсанов Д.О., Легин А. (Воронеж-Санкт-Петербург);

³Кучменко Т.А., tak1907@mail.ru; Шуба А. А., Кучменко Д. А., Умарханов Р. У.;

⁴Кучменко Т.А., tak1907@mail.ru; Умарханов Р.У., Скориков В.Н. (^{3,4}Воронеж, Воронежский государственный университет инженерных технологий, кафедра физической и аналитической химии)

Продолжена работа по созданию и изучению аналитических возможностей молекулярных сенсоров, действие которых основано на одновременном проведении нескольких (до 10) неселективных реакций с образованием хромофоров. По результатам цветометрического детектирования можно сформировать двумерный штрих-код, позволяющий не только идентифицировать вещества, но и проводить экспрессную полуколичественную оценку их содержания в объекте. Развитый подход использован для анализа антибиотиков и нестероидных противовоспалительных медицинских препаратов. Показано, что малые отличия сигналов большого числа отдельных неселективных молекулярных сенсоров могут формировать достаточно избирательный совокупный отклик мультисенсора (диалектический принцип – количество переходит в новое качество). Дополнительному повышению селективности мультисенсора способствует применение хемометрики (метода главных компонент) при обработке цветометрических данных.

Авторы: Осколок К.В., k_oskolok@mail.ru; Моногарова О.В., Гармай А.В. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория спектроскопических методов анализа).

Разработана установка-газоанализатор с пьезоэлектрическим сенсором в качестве детектора для определения карбоновых кислот в паровоздушной смеси спиртсодержащей продукции. Использовали немодифицированные пьезосенсоры и модифицированные полимерами с молекулярными отпечатками. Установлено, что диапазон определяемых концентраций лежит в пределах от $1 \cdot 10^{-1}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ ммоль/дм³, относительное отклонение для немодифицированного сенсора не превышает 9%, для модифицированного не превышает 6%. Разработанный газоанализатор апробирован при анализе карбоновых кислот в паровоздушной фазе спиртсодержащих

производственных растворах. Показано, что в дистилляте и сивушном спирте содержится масляная кислота, при этом, наибольшее содержание примесей карбоновых кислот зафиксировано в промежуточной фракции эспурата.

Авторы: Зяблов А.Н., alex-n-z@yandex.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

Наноаналитика

Синтезированы магнитные наночастицы (МНЧ) магнетита, модифицированные полиэлектролитом полиэтиленимином (ПЭИ), их средний размер по данным просвечивающей микроскопии составляет 12 нм. С применением метода динамического рассеивания света получены данные распределения МНЧ по размерам и измерен их дзета-потенциал. Установлено, что ζ -потенциал МНЧ магнетита близок 0 мВ, модификация полиэтиленимином увеличивает его до +25-30 мВ. МНЧ охарактеризованы также методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии. Получены кривые намагниченности МНЧ и показано, что модификация полимерами незначительно уменьшает величину намагниченности. Небольшой гистерезис кривых подтверждает их суперпарамагнитные свойства. Исследовано влияние рН среды на ζ -потенциал наночастиц и показано, что модификация их поверхности за счет сорбции ПЭИ влияет на положение изоэлектрической точки и плато интервала рН с постоянным положительным значением потенциала, т.е. расширяет интервал рН, в котором электростатические взаимодействия могут играть определяющую роль при сорбции анионов красителей. Это связано с присутствием в молекуле ПЭИ первичных, вторичных и третичных аминогрупп, обладающих разными протолитическими свойствами

Авторы: Штыков С.Н., shtykovsn@mail.ru (Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, кафедра аналитической химии и химической экологии).

Проведено сравнительное исследование окисления треугольных нанопластинок серебра (ТНП) пероксидами как основы способа их определения методом спектрофотометрии. Способ основан на уменьшении

сигнала полосы поверхностного плазмонного резонанса ТНП при 620 нм и характеризуется пределами обнаружения 0,08, 1,6 и 24 мкМ для перуксусной кислоты, пероксида водорода и трет-бутилгидропероксида, соответственно.

Авторы: Дмитриенко С.Г., dmitrienko@analyt.chem.msu.ru; Апяри В.В., apyari@mail.ru; Фурлетов А.А., aleksei_furletov@mail.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования).

Совместно с коллегами из Южного федерального университета разработан высокоселективный способ последовательного определения хлорида, бромиды и иодида при совместном присутствии в сложных матрицах. Способ основан на избирательном окислении галогенидов с одновременной динамической газовой экстракцией галогенов потоком воздуха и детектированием с помощью индикаторной бумаги, модифицированной треугольными нанопластинками серебра. Аналитический сигнал регистрировали методом цифровой цветометрии с помощью сканера. Способ характеризуется пределами обнаружения 0,01–0,04 мг/л и может быть использован при анализе морепродуктов, консервов, хлебобулочных изделий и природных вод.

Авторы: Дмитриенко С.Г., dmitrienko@analyt.chem.msu.ru; Апяри В.В., apyari@mail.ru; Золотов Ю.А. zolotov@analyt.chem.msu.ru; Горбунова М.О. (ЮФУ) mg700@mail.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования).

Продолжено изучение влияния наночастиц серебра (НЧС) и мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ) на флуоресцентные свойства антибиотиков фторхинолонового ряда, конкретно, - офлоксацина и норфлоксацина и их комплексов с ионами редкоземельных элементов. Показано, что интенсивность собственной флуоресценции исследуемых антибиотиков в присутствии наночастиц серебра уменьшается в водной среде в результате переноса энергии возбуждения от молекул антибиотика к наночастицам. Вероятность процесса переноса энергии подтверждена перекрытием спектров поверхностного плазмонного резонанса наночастиц серебра со спектрами эмиссии флуорофоров. В нейтральной и слабощелочной средах (рН 6.0-8.0) возможно комплексообразование фторхинолонов с ионами иттрия, которое сопровождается увеличением

интенсивности люминесценции для офлоксацина в 1.6, норфлоксацина, - в 2.2 раза и смещением полосы эмиссии соответственно на 7 и 10 нм.

Изучено влияние природы мицелл поверхностно-активных веществ на флуоресцентные свойства комплексных соединений. В среде анионного ПАВ (додецилсульфата натрия) наблюдается возрастание люминесценции хелатов в два раза. При совместном присутствии наночастиц серебра и мицелл ПАВ, сигнал флуоресценции комплексных соединений норфлоксацина и офлоксацина с ионами иттрия незначительно уменьшается. Ранее установлено, что возрастание интенсивности эмиссии комплексов иттрия со фторхинолонами при одновременном присутствии мицелл ПАВ и наночастиц серебра наблюдается только для наиболее гидрофильного из них - левофлоксацина, что позволяет значительно понизить предел его обнаружения и повысить чувствительность флуориметрического определения в природных объектах.

Авторы: Смирнова Т.Д., Smirnovatd@mail.ru (Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, кафедра аналитической химии и химической экологии).

Изучено влияние концентрации и природы поверхности наночастиц, вводимых в поры и/или матрицу перфторированных сульфокатионообменных мембран, на характеристики потенциометрических ПД-сенсоров (ПД – потенциал Доннана) в растворах никотиновой кислоты. В качестве допантов исследованы обработанные окислителем углеродные нанотрубки (УНТ), УНТ с сульфированной поверхностью, оксиды циркония и кремния с сульфированной поверхностью и диоксид кремния, модифицированный 3-аминопропаном. Установлено влияние способа формирования пленок на их наноструктуру и, как следствие, на свойства получаемых мембран и характеристики ПД-сенсоров.

(Результаты получены совместно с Лабораторией ионики функциональных материалов ИОНХ РАН (зав. лабораторией – д.х.н., проф., член-корр. РАН Ярославцев А.Б.).

Авторы: Бобрешова О.В., bobreshova@chem.vsu.ru; Паршина А.В., parshina_ann@mail.ru (Воронежский государственный университет. кафедра аналитической химии).

Исследованы люминесцентные свойства квантовых точек сульфида серебра как маркеров аналитов белков и антител с тиогликолевой и меркаптопропионовой кислотами

Авторы: Хохлов В.Ю., vladkh70@mail.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

Микрочипы. Микрофлюидика

Показана возможность использования процессов формирования наночастиц серебра для определения флавоноидов с использованием сборных микрофлюидных аналитических систем на основе бумаги. Аналитический сигнал регистрируется мини-спектрофотометром – калибратором мониторов. Способ характеризуется абсолютными пределами обнаружения на уровне 0,1–0,7 мкг. Его основными достоинствами являются простота, невысокая стоимость и экологическая безопасность.

Авторы: Дмитриенко С.Г., dmitrienko@analyt.chem.msu.ru; Апяри В.В., apyari@mail.ru; Фурлетов А.А., aleksei_furletov@mail.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования).

Локальный анализ

Начата разработка методики определения локального элементного состава образцов археологической керамики с использованием микрорентгенофлуоресцентного спектрометра Bruker Tornado M4 Plus. Показано, что оптимальным способом подготовки образца является получение спила с помощью алмазного камнерезного диска. Установлено, что для ряда образцов, находившихся длительное время в подводных условиях, наблюдается градиент концентрации стронция и марганца по направлению от поверхности образца к его внутренней части.

Авторы: Филатова Д.Г., gak1.analyt@gmail.com; Статкус М.А., mstatkus@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования, лаборатория спектроскопических методов анализа).

Изучена возможность применения цветометрии для оценки старения полиамидного порошка, используемого в цикле 3D-печати методом селективного лазерного спекания. Для этого применяли компьютерную обработку изображений первичного и вторичного порошков полиамида-12, полученных цветометрическим методом. Сканирование и первичная обработка цифровых изображений проводились с использованием прилагаемого к сканеру программного обеспечения, пост-обработка – в программе, написанной в среде пакета MathLab. Для моделирования процессов старения порошка использовали камеру 3D-принтера, бьюксы, наполненные вторичным порошком полиамида-12. Установлено, что количество циклов до начала интенсивной деструкции должно быть не более трёх, что согласуется с практическим опытом печати методом селективного лазерного спекания. Наряду с изменениями кристалличности и фракционного состава частиц термоокислительная деструкция является критическим фактором, ограничивающим использования вторичного порошка. Компьютерная обработка изображений полимерного порошка, полученная цветометрическим методом, позволяет проследить процесс старения расходных материалов, а также спрогнозировать вероятность брака при печати.

Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 10. С.31-35.

Авторы: Мокшина Н.Я., moksnad@mail.ru; Хрипушин В.В. (Воронеж, Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина, кафедра физики и химии).

Хемометрика, математизация химического анализа

Аннотация. В работах отечественных химиков-аналитиков все более широко применяются современные методы обработки многомерных данных и методы машинного обучения. Расширяется и спектр решаемых такими методами аналитических задач. Помимо традиционных для хемометрики проблем многомерной классификации образцов и многомерной градуировки различных аналитических инструментов, появляются исследования фундаментального теоретического характера, предлагающие новые способы валидации многомерных математических моделей, новые методы создания классификационных правил, способы оценки традиционных аналитических метрик (чувствительности, селективности) при многомерном моделировании.

Так, в работах группы А.Л. Померанцева предложен новый подход к валидации, основанный на создании новой искусственной выборки данных, характеризующейся схожей с исходным набором данных дисперсией. Показано, что такая выборка может использоваться в качестве псевдо-проверочного набора в условиях небольшого количества доступных образцов. Подход получил название «Прокрустова кросс-валидация» и опубликован в престижном журнале *Analytical Chemistry*.

Sergey Kucheryavskiy, Sergei Zhilin, Oxana Rodionova, and Alexey Pomerantsev. Procrustes Cross-Validation—A Bridge between Cross-Validation and Independent Validation Sets., Analytical Chemistry 2020, 92, 17, 11842–11850.

Авторы: Померанцев А.Л., alexey.pomerantsev@gmail.com (Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН).

¹Разработаны аналитические метрики чувствительности, селективности, пределов обнаружения для мультисенсорных массивов, отвечающие требованиям ИЮПАК. Метрики опробованы на различных наборах данных от потенциометрических мультисенсорных систем, результаты хорошо согласуются с общими представлениями о поведении этих аналитических устройств в сложных растворах.

Parastar, H., Kirsanov, D. Analytical Figures of Merit for Multisensor Arrays ACS Sensors, 2020, 5(2), 580–587.

Предложен колориметрический способ количественного определения аскорбиновой кислоты в сложных многокомпонентных средах с помощью простейшего устройства с использованием камеры мобильного телефона. Обработка цифровых фотографий образцов с добавлениями специальных красителей позволяет получать точные количественные градуировочные зависимости, связывающие свойства фотографии с концентрацией аскорбиновой кислоты.

Kong, L., Gan, Y., Liang, T., Kirsanov, D., Legin, A., Wan, H., Wang, P. A novel smartphone-based CD-spectrometer for high sensitive and cost-effective colorimetric detection of ascorbic acid. Analytica Chimica Acta, 2020, 1093, 150–159.

Предложен способ неинвазивного скрининга рака простаты по макро- и микроэлементным профилям образцов мочи. Обработка таких профилей методами машинного обучения позволяет строить надежные

классификационные модели, прогнозирующие наличие/отсутствие заболевания.

Martynko, E., Oleneva, E., Andreev, E., Karpuschenko, E., Savinov, S., Solovieva, S., Protoschak V., Legin, A., Kirsanov, D. Non-invasive prostate cancer screening using chemometric processing of macro and trace element concentration profiles in urine, Microchemical Journal, 2020, 159, 105464.

²Для этого же набора образцов мочи, полученных от здоровых доноров и пациентов с раком предстательной железы, было проведено газохроматографическое профилирование с последующей хемометрической обработкой данных. На основе информации о присутствующих в газовой фазе летучих органических соединениях были построены многомерные классификационные модели, позволяющие проводить разделение образцов на два кластера: норма/патология. Значение селективности, специфичности и точности составили 1, 0.940 и 0.976, соответственно. Прогностическая способность ПЛС-ДА модели оценена на основании 50 случайных разбиений.

Deev V., Solovieva C., Andreev E., Protoshchak V., Karpushchenko E., Sleptsov A., Kartsova L., Bessonova E., Legin A., Kirsanov D. Prostate cancer screening using chemometric processing of GC–MS profiles obtained in the headspace above urine samples. 2020. Journal of Chromatography B, Volume 1155, 122298.

Авторы: ^{1,2}Кирсанов Д.О., d.kirsanov@gmail.com; ²Карцова Л.А., kartsova@gmail.com (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, ¹лаборатория прикладной хемометрики, ²лаборатория хроматографии).

Исследованиям в области метаболомики посвящены и работы московской группы под руководством И.А. Родина. Проведено хроматомасс-спектрометрическое ненаправленное профилирование (120+ образцов). Анализ проводили на хроматомасс-спектрометрической системе, состоящей из гибридного масс-анализатора типа ИТ-ТОF, оснащенной источником ионизации электрораспылением и бинарным насосом со смешением на стороне высокого давления. Проведены выбор и оптимизация процедуры подготовки проб и хроматомасс-спектрометрического профилирования. Параметрами оптимизации служили максимальное число пиков при минимальной дисперсии при анализе образца биожидкости в нескольких повторах (как в течение одного дня, так и нескольких). Наилучшие

результаты достигнуты при проведении анализа в обращенно-фазовом режиме.

Выбран алгоритм заполнения пропущенных значений по половине минимального значения для каждого признака. Протестированы несколько типов алгоритмов машинного обучения, с ресэмплингом и тюнингом гиперпараметров в пакете `caret` на языке R: метрические алгоритмы, вероятностные, древовидные, ядерные методы, простейшие однослойные полносвязные нейронные сети. Критерий оптимизации – максимальная точность классификации методами машинного обучения. Выбраны: метод *k*-ближайших соседей, машина опорных векторов с радиальной базисной функцией, метод частных наименьших квадратов, случайный лес; длина тюнинга гиперпараметров равна 5, метод создания повторной выборки – трехкратная 5-фолд кросс-валидация.

Для дальнейшего отбора переменных протестированы различные группы методов отбора переменных: методы фильтрации (по *p*-значению, коэффициенту корреляции Пирсона/Спирмена, энтропии, информативности, и т.д.), методы обертки (встроены в модели, обычно включают в себя последовательный перебор всех доступных признаков – прямой, обратный и т.д.), вложенные методы (LASSO) и прочие (генетический алгоритм, жадный отбор, на основе кластерного анализа и т.д.). Алгоритмы отбора переменных реализованы в среде R в пакетах: `classifyR`, `OmicMarkeR`, `mixomics`, `BioComb`, `FSelector`, `caret`, `mlr`, `vsc`, `feseR`, `KODAMA`, `FSinR`. Выбраны: рекурсивный отбор переменных (пакет `caret`, алгоритмы: случайный лес и наивный Байесовский классификатор, оба с кросс-валидацией) и одномерный статистический фильтр (базовые пакеты, последовательное выполнение теста нормальности Шапиро-Уилка и теста гомогенности дисперсии Бартлетта и, в зависимости от результатов, тест Уилкисона, Стьюдента или Уэлча; во всех случаях проводилась поправка на множественные сравнения по алгоритму Бенджамини-Хохберга). Для дополнительной валидации конечного набора маркеров (после выделения стабильных признаков и отбора переменных) проводили проецирование данных в пространстве меньшей размерности для визуальной классификации образцов: метод главных компонент, кластеризация по *k*-средних, иерархический кластерный анализ, *t*-SNE (пакеты на языке R: `Rtsne`, `factoextra`, `FactoMineR`). Также проводилась валидация оптимального алгоритма кластеризации и числа кластеров: по силуэту, внутригрупповой/межгрупповой дисперсии, межкластерным расстояниям, индексу Данна. В конечном итоге выбраны метод главных компонент и иерархический кластерный анализ.

Последовательное применение описанных выше процедур позволяет сократить пространство признаков вплоть до трех порядков и выбрать оптимальное число веществ-маркеров. Оценены различные методы коррекции масс-спектрометрического сигнала: на основе математических преобразований (Contrast, Cubic Spline, Cyclic Loess, Quantile), по данным профилирования (по полному ионному току), по внутреннему стандарту (внутренним стандартом служил папаверин), стабильным фоновым метаболитам (RUVrand, RUVrandclust) и многомерные методы (Combat, EigenMS). Реализовано в среде R и на вэб-сервере (<http://idrb.zju.edu.cn/noreva/>; пакеты: ProteoMM, sva). Выбор метода коррекции проводился по минимальной дисперсии в образцах контроля качества и максимальной точности классификации методами машинного обучения. Выбран алгоритм EigenMS.

Предложен подход к анализу метаболомного хроматомасс-спектрометрического эксперимента, проводимого в несколько этапов (экспериментов). Показана возможность воспроизводимого ненаправленного анализа образцов сложного состава. Для проверки работоспособности полученного статистического комплексного алгоритма проанализированы данные из открытых репозиториях метаболомных экспериментов (MetaboLights <https://www.ebi.ac.uk/metabolights/>, Metabolomics Workbench <https://www.metabolomicsworkbench.org/>). Для этих целей протестированы 36 наборов данных из 21 метаболомного проекта. Во всех случаях достигнута правильная классификация образцов по группам в пространстве главных компонент и при иерархическом кластерном анализе, среднее значение площади под ROC-кривой монотонно возрастало до 1 (что свидетельствует о том, что остаются информативные признаки). Кроме того, на 7 наборах данных проведен учет биологических факторов (фенотипические факторы). Подобный комплексный алгоритм описан впервые.

Plyushchenko, I., Shakhmatov, D., Bolotnik, T., Baygildiev, T., Nesterenko, P.N., Rodin, I. An approach for feature selection with data modelling in LC-MS metabolomics I. Analytical Methods 2020, 12(28), с. 3582-3591.

Авторы: Родин И.А., Плющенко И.В. plyush1993@bk.ru (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория масс-спектрометрии).

В работах воронежской группы под руководством Т.А. Кучменко исследованы 4 способа предварительной подготовки данных для уменьшения временного дрейфа сенсоров, связанного с внешними условиями, при классификации проб на группы: автошкалирование всей выборки, использование расчетных параметров сигналов сенсоров, нормирование данных по дням исследования, нормирование сигналов сенсоров при измерении проб носовой слизи на соответствующие сигналы сенсоров при сорбции паров этилового спирта, измеренных в тех же условиях. Установлено, что наиболее информативным способом снижения влияния временного дрейфа, связанного с внешними факторами, является нормирование сигналов сенсоров на соответствующие максимальные сигналы сенсоров при сорбции паров этилового спирта, измеренные в тех же условиях. Такое преобразование позволяет рассматривать массивы данных, измеренные в разные дни с длительным перерывом, как одну выборку, в которой пробы разделяются на 3 группы, связанные с отсутствием или степенью выраженности респираторных заболеваний телят. Кроме того, по рассчитанным Q- и F-остаткам возможна более ясная дифференциация выбросов и проб с экстремальными свойствами, связанная с клиническим состоянием животного.

Kuchmenko T.A., Shuba A.A., Umarchanov R.U., Drozdova E.V., Chernitskii A.E Application of a piezoelectric nose to assessing the respiratory system in calves by volatile compounds/ //Journal of Analytical Chemistry. 2020. T. 75. № 5. С. 645-652.

Авторы: Шуба А.А., an-mishina@yandex.ru; Кучменко Т.А., tak1907@mail.ru ; Умарханов Р.У., rus_270487@mail.ru; Черницкий А.Е. cherae@mail.ru ; Дроздова Е.В. (Воронежский государственный университет инженерных технологий кафедры физической и аналитической химии).

В Екатеринбурге в Уральском Федеральном университете в группе Н.В. Лакизы продолжена работа по изучению возможности применения метода ИК-спектроскопии диффузного отражения (ИКДО) для одновременного определения металлов в фазе сорбента. В качестве объекта исследования выбран выпускаемый промышленностью универсальный катионит КУ-1, одновременно извлекающий из азотнокислых растворов ионы Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} в диапазоне кислотности 2.0–6.5. При этом степень извлечения всех ионов металлов практически не зависит от кислотности раствора и для ионов меди (II) составляет 93–95 %, для остальных

исследованных металлов более 97 %. Полученные ИК-спектры диффузного отражения КУ-1, содержащего разные ионы металлов, свидетельствуют о невозможности выделения такого волнового числа, при котором будет наблюдаться поглощение только одного компонента. Для решения подобных задач успешно применяется такой хемометрический метод многомерной калибровки как метод проекции на латентные структуры (PLS). Установлены оптимальные параметры для определения ионов токсичных металлов методом ИКДО - предварительная обработка спектров по методу Савицкого–Голея со значением степени полинома, равным 3. Калибровочные модели для определения ионов токсичных металлов в фазе катионита были построены в интервале волновых чисел 7400–400 см⁻¹ с использованием обучающего и проверочного набора, состоящих из 61 и 16 образцов соответственно. Для всех металлов получены удовлетворительные модели, для которых значения коэффициентов корреляции высоки, а стандартные погрешности предсказания низки.

Авторы: Лакиза Н.В., Natalia.Lakiza@urfu.ru (Екатеринбург, Уральский Федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Институт естественных наук и математики, кафедра аналитической химии и химии окружающей среды).

В работах Саратовских хемометриков под руководством Ю.Б. Монаховой изучена возможность применения методов спектроскопии (ЯМР, ИК, спектроскопии) в сочетании с хемометрической обработкой данных для классификации образцов гепарина по различным параметрам. ЯМР спектроскопическое изучение позволило разделить на группы образцы инъекций гепарина с различными характеристиками (происхождением, молекулярной массой, присутствием добавок, а также уровнем антикоагулянтной активности). Показано, что анализ образцов гепарина методом ИК спектроскопии является альтернативным подходом, перспективным при проведении скрининговых исследований. Применение классификационных хемометрических алгоритмов (SIMCA, ПЛС) для анализа данных ИК спектроскопии позволило успешно определить качественных характеристики (производителя, содержание основного вещества и примесей, фармакологическую активность, животное происхождение) для образцов активного фармацевтического ингредиента гепарина, а также инъекций гепарина в виде готовых лекарственных форм. Предлагаемы подход на основе многомерного моделирование ИК профиля

исследуемого объекта, носит универсальный характер, и может быть рекомендован для анализа различных фармакологических препаратов.

Monakhova, Y.B., Diehl, B.W.K. A procedure for calibration transfer of DOSY NMR measurements: An example of molecular weight of heparin preparations, J. Chemometrics, 2020, 34(4), e3210.

Burmistrova N.A., Diehl B.W.K., Soboleva P.M., Rubtsova E., Legin E.A., Legin A.V., Kirsanov D.O., Monakhova Y.B. Quality Control of Heparin Injections: Comparison of Four Established Methods, Anal Sci. (Accepted).

Burmistrova N.A., Soboleva P.M., Monakhova Y.B. Is infrared spectroscopy combined with multivariate analysis a promising tool for heparin authentication? J Pharm Biomed Anal. (Accepted).

Авторы: Монахова Ю.Б., yul-monakhova@mail.ru (Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского, Институт химии, кафедра общей и неорганической химии).

Д.О. Кирсанов

Метрология и стандартизация химического анализа

Завершены исследования по разработке и аттестации стандартного образца состава концентрата вольфрамитолюбнеритового (твердосплавного) марки КВГ(Т). В межлабораторной аттестации участвовали лаборатории 15 организаций, в том числе Беларуси, Казахстана, России и Узбекистана, которые использовали 9 аналитических методов (70 методик) измерений, основанных на разных физических и химических принципах. Для 10 элементов (W, Al, Ca, S, Si, Ag, Cu, Mo, Pb и Sn) установлены аттестованные содержания, для 10 элементов (F, Fe, Mn, Ti, As, Bi, Cd, Sc, V, Y и Zn) указаны ориентировочные содержания, для 12 элементов (Au, Be, Co, Cr, Mg, Nb, P, Sb, U и Zr) – информационные. ГСО КВГ(Т) под № 11541-2020 включен в Федеральный государственный информационный фонд по обеспечению единства измерений Росстандарта "Аршин" (Свидетельство RU.T.04.442.F № 6641 – <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19>), а также признан в качестве СО КООМЕТ и зарегистрирован в Реестре СО КООМЕТ под № СО КООМЕТ 0116 2020 RU. Его использование рекомендовано при выполнении аналитических работ в горнодобывающей, металлургической, химической промышленности, природопользовании и научных исследованиях.

Законодательно его применение по целевому назначению (аттестация, градуировка, верификация методик) разрешено в лабораториях Беларуси, Болгарии, Казахстана, России, Словакии и Узбекистана до 28.02.2040 года (установленный срок годности материала ГСО).

Авторы: Васильева И.Е., vasira@igc.irk.ru; Шабанова Е.В., shev@igc.irk.ru (Иркутск, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, группа атомно-эмиссионных методов анализа и стандартных образцов).

Обоснование требования к процедурам приготовления и характеристики матричных стандартных образцов растительных материалов. На основании обобщения литературных данных, включая международные и российские нормативные документы, и в ходе экспериментальных исследований сформулированы критерии и требования к процедурам приготовления и характеристики матричных СО растительных материалов для использования разными методами химического анализа:

- (1) материал должен быть приготовлен таким образом, чтобы обеспечить длительное его хранение без разложения органических соединений;
- (2) приготовленный материал должен быть однородной смесью;
- (3) аттестация должна проводиться по результатам как минимум двух аналитических методов с учетом их прослеживаемости;
- (4) новые СО должны быть согласованы с разработанными ранее;
- (5) количество материала СО должно быть достаточным и доступным для длительного использования с применением разных аналитических методов;
- (6) список аттестуемых аналитов в СО растительного происхождения для оценки безопасности сельскохозяйственных продуктов, лекарственного растительного сырья, фармацевтических и косметических препаратов должен включать элементы, содержания которых лимитируются документами Фармакопей РФ (4 элемента – As, Cd, Hg и Pb), США и Европейского союза (24 элемента – Cd, Pb, As, Hg, Co, V, Ni, Tl, Au, Pd, Ir, Os, Rh, Ru, Se, Ag, Pt, Li, Sb, Ba, Mo, Cu, Sn и Cr).

Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. Plant-matrix certified reference materials – a tool for ensuring the uniformity of chemical measurements // J. Analyt. Chem. 2021. Vol. 76, No. 2. P. 135–153.

Авторы: Васильева И.Е., vasira@igc.irk.ru; Шабанова Е.В., shev@igc.irk.ru (Иркутск, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, группа атомно-эмиссионных методов анализа и стандартных образцов).

Разработаны методики определения подвижного и обменного марганца с применением периодат-ионов, подвижного алюминия в присутствии арсената I в почвах различных типов, в основу которых положен спектрофотометрический метод анализа. Разработан специальный образец в виде дисперсного материала, имитирующий минеральный макрокомпонентный состав воды природной поверхностной. Проведено сравнение результатов определения массовой концентрации микрокомпонента – марганца (II) в образце, полученных методами спектрофотометрии, рентгенофлуориметрии, инверсионной вольтамперометрии. Полученные данные показали, что в ходе реализации процедур внутрилабораторного контроля необходимо обращать внимание на метод, который применялся для установления метрологических характеристик образца для контроля. Отсутствие указанной информации в технической документации на ОК может привести к неверной трактовке полученных результатов контрольных процедур, что подтверждает важность исследований коммутативности ОК.

Авторы: Трубачева Л.В., trub12@mail.ru; Лоханина С.Ю., swetlei@mail.ru (Ижевск, Удмуртский государственный университет, кафедра фундаментальной и прикладной химии).

Проведены разработка и испытания стандартных образцов состава молочных продуктов (набор МС-1 СО УНИИМ).

Материал СО представляет собой жидкий молочный продукт (молоко питьевое, сливки питьевые), расфасованный по (20-40) см³ в стеклянные виалы с закручивающимися крышками, помещенные в картонную упаковку или в герметичный полиэтиленовый пакет, с этикеткой; количество типов в наборе – 2.

Основанием для разработки СО является совершенствование метрологического обеспечения результатов измерений показателей идентификации и качества молока и молочных продуктов на соответствие требованиям ТР ТС 033/2013 и стандартам на технические условия. Аналоги – стандартные образцы состава жидких молочных продуктов производства зарубежных стран и РФ – отсутствуют.

Назначение СО: градуировка, поверка, установление метрологических характеристик при испытаниях в целях утверждения типа средств измерений, реализующих метод ИК спектроскопии; аттестация методик измерений и

контроль точности результатов измерений массовых долей жира, белка, сухих веществ, лактозы в молоке и молочных продуктах.

Нормируемые метрологические характеристики СО

Аттестуемая характеристика	Индекс СО в наборе	Интервал допускаемых аттестованных значений СО, %	Границы допускаемых значений абсолютной погрешности аттестованного значения (при $P = 0,95$), $\pm\Delta$, %
Массовая доля жира	МС-1-1	от 0,50 до 6,00 вкл.	0,05
	МС-1-2	от 9,00 до 42,00 вкл.	0,06
Массовая доля белка ¹	МС-1-1	от 2,00 до 4,00 вкл.	0,04
	МС-1-2	от 1,50 до 3,50 вкл.	0,06
Массовая доля сухих веществ	МС-1-1	от 8,0 до 15,0 вкл.	0,1
	МС-1-2	от 20,0 до 55,0 вкл.	0,1
Массовая доля лактозы	МС-1-1	от 4,00 до 5,50 вкл.	0,08
	МС-1-2	от 3,00 до 8,00 вкл.	0,08

¹ Коэффициент пересчета массовой доли азота на массовую долю белка – 6,38.

Авторы: Медведевских М.Ю., lab241@uniim.ru; Сергеева А.С. (Екатеринбург, Уральский научно-исследовательский институт метрологии - филиал ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»; Уральский государственный экономический университет).

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

История и методология аналитической химии. Терминология

Кратко рассмотрена терминология электрохимических методов и сенсоров, предназначенных для измерения антиоксидантной / оксидантной активности (АОА/ОА). Гибридные электрохимические методы и сенсоры определения АОА/ОА классифицированы на инвазивные (цельная кровь, плазма, сыворотка) и неинвазивные (пот, слюна, сперма, кожа) варианты. Представлено применение датчиков АОА/ОА в оценке здоровья, косметологии и питании. Уделено внимание подходам и технологиям, используемым в химических и биохимических сенсорах, которые

рассматриваются как база (прототип) в разработке датчиков определения АОА/ОА. Рассмотрены перспективы развития носимых сенсоров и биосенсоров. Миниатюрные и беспроводные датчики позволят контролировать состояние пациента как у постели больного, так и далеко за его пределами. Разработка носимых автономных письменных и печатных датчиков - важный шаг на пути к персонализированной медицине.

Kh.Z. Brainina, Ya.E. Kazakov. Electrochemical hybrid methods and sensors for antioxidant/oxidant activity monitoring and their use as a diagnostic tool of oxidative stress: future perspectives and challenges. Chemosensors, 2020, 8(4): 90; <https://doi.org/10.3390/>

Авторы: Брайнина Х.З., baz@usue.ru (Екатеринбург, Уральский государственный экономический университет), научно-инновационный центр сенсорных технологий, кафедра физики и химии).

В издательстве «Лань» в 2020 г. издан учебник «Методы и достижения современной аналитической химии», предназначенный для магистрантов направления «Химия» (04.04.01) и аспирантов по научной специальности «Аналитическая химия» (02.00.02). Новый учебник подготовлен авторским коллективом, включающим 12 ведущих российских специалистов-аналитиков (Г.К. Будников, В.И. Вершинин, Г.А. Евтюгин, Л.А. Карцова, А.Т. Лебедев, Д.М. Мазур, В.Н. Майстренко, М.А. Проскурнин, А.А. Пупышев, Т.Н. Шеховцова, О.А. Шпигун, С.Н. Яшкин). Объем учебника - 47,8 уч.-изд. листа (588 с.).

В учебнике изложены принципы и возможности современных методов анализа, не изучаемых в рамках бакалавриата (масс-спектрометрия и капиллярный электрофорез, рентгеноспектральные и ферментативные методы, применение биосенсоров и хемометрических алгоритмов). Кратко рассмотрены последние достижения в развитии оптических, электрохимических и хроматографических методов анализа; способы оценки суммарного содержания однотипных веществ, а также применения химико-аналитических методов в медицине.

Содержание учебника соответствует новым Федеральным образовательным стандартам. Учтены рекомендации Научного совета РАН по аналитической химии и типовая программа подготовки к кандидатскому экзамену по специальности «Аналитическая химия». Лекции дополнены списками учебной и научной литературы, а также вопросами и заданиями для

студентов. Книга может быть использована в качестве учебного пособия повышенного типа студентами бакалавриата и специалитета, а также преподавателями и специалистами-аналитиками. Учебник получил рекомендательный гриф ФУМО. по направлению «Химия».

Инициатор издания и редактор-составитель – В.И.Вершинин.

Сделан обзор некоторых ключевых окислительно-восстановительных реакций в атмосфере, гидросфере, литосфере, в почвах, типов брожения. Прослежена история формирования природных сфер. Приведены химические реакции, протекающие в термосфере (ионосфере), тропосфере. Достаточно подробно изложены концепция устойчивого развития, парниковый эффект, гипотезы глобального потепления и глобального похолодания, проблемы гидратов метана, стратосферного и тропосферного озона, озонового слоя и озоновых дыр, разрушения фреонов, представляющих угрозу озоновому слою, подразделение аварийно химически опасных и вредных веществ (с многочисленными избранными примерами) на классы опасности, понятие предельно допустимой концентрации. Раскрыто значение оксида азота(II) как стартера фотохимического смога и регулятора физиологических процессов. Обращается внимание на загрязнение окружающей среды оксидом азота(I). Рассмотрены внутриводоёмный круговорот пероксида водорода и участие сине-зелёных водорослей в нём, а также химические процессы с участием железобактерий в гидросфере. Выявлена роль окислительно-восстановительных реакций в химическом выщелачивании химических элементов из минералов, в биотехнологических методах добычи и переработки минерального сырья. Охарактеризованы гумусовые вещества. Сформулированы основные тенденции развития биотехнологии. Сделан обзор альтернативных и возобновляемых ресурсов как сырья для химии и энергетики на основе метанола; даны методы получения и сферы применения синтез-газа. Перечислены окислительно-восстановительные биогеохимические функции живого вещества в литосфере. Описаны окислительно-восстановительные реакции в почвенных экосистемах. Нашли отражение приводимые академиком Ю.А. Золотовым сведения об обнаружении и исследовании озоновых дыр спектроскопическими методами.

Авторы: Панкратов А.Н., PankratovAN@info.sgu.ru; Учаева И.М. uchaevainna@mail.ru (Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии,

кафедра аналитической химии и химической экологии; Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., кафедра «Природная и техносферная безопасность»).

НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

Всероссийские мероприятия 2020 г.

Саратов, 24 – 28 февраля 2020 г.: **The 12th Winter Symposium on Chemometrics.** Организаторы – Комиссия по хемометрике, Институт химии Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского.

Москва, КВЦ КрокусЭкспо, 23 – 26 сентября 2020 г.: 18-я Международная выставка лабораторного оборудования и химических реактивов «АналитикаЭкспо 2020» (Участие в организации научной программы).

Краснодар, пос. Ольгинка, 27 сентября - 3 октября 2020 г.: IV Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» с международным участием. Организаторы: НСАХ РАН, ГЕОХИ РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова; Кубанский государственный университет, ООО НТЦ «БиАСеп».

Краснодар – пос. Ольгинка, 29 сентября 2020 г.: **44-я Годичная сессия НСАХ РАН** (в рамках IV Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез»)

Казань, 16 – 20 ноября 2020 г., X Юбилейная всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2020». Организаторы: НСАХ РАН, Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана, Казанский федеральный университет.

44-я Годичная сессия НСАХ РАН

29 сентября 2020 г. в оздоровительном комплексе «Орбита» (Краснодарский край, пос. Ольгинка) в рамках IV Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» прошла очередная 44-я годовичная сессия совета. После вступительного слова председателя совета академика Ю.А. Золотова состоялось вручение

молодежных премий совета. Премии были вручены к.х.н. Ю.С. Петровой (Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина), к.х.н. А.В. Маркину (Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского) и к.х.н. Д.М. Мазуру (МГУ им. М.В. Ломоносова). Лауреаты премий кратко рассказали о своих работах.

Д.х.н. П.Н. Нестеренко (МГУ им. М.В. Ломоносова) сделал интересный доклад об основных достижениях и тенденциях развития аналитической химии в стране (на основе материалов отчета совета за 2019 г.). Начав с наукометрических аспектов развития аналитической химии в мире, докладчик остановился на основных отечественных достижениях в этой области, в том числе не отраженных в отчете. Он отметил, что опережающими темпами развиваются такие направления как наноматериалы аналитического назначения, химические сенсоры, микрочипы; что способы определения, подходы к ним (approaches) развиваются интенсивнее, чем методы определения (analytical techniques); заострил внимание на существующих, по его мнению, недостатках. Недостаёт информации о практических внедрениях аналитических разработок, мало работ по созданию приборов и установок, невелико число российских монографий в области аналитической химии.

Научно-организационная деятельность совета в 2019 г. освещена в сообщении ученого секретаря совета к.х.н. И.Н. Киселевой. Совет провел два семинара на 17-ой Международной выставке лабораторного оборудования и химических реактивов «Аналитика Экспо 2019» (Москва, 23 – 26 апреля): «Неинвазивная лабораторная диагностика заболеваний» (председатель - д.х.н. А.И. Ревельский, МГУ им. М.В. Ломоносова), и «Анализ минерального сырья» (председатель – к.ф.-м.н. А.А. Рогожин, Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского). Успешно прошли XI Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика 2019» (Пермь, санаторий Усть-Качка, 27 мая – 1 июня), 43-я Годичная сессия совета в рамках этой конференции; XXI Менделеевский съезд (Санкт-Петербург, 9 - 13 сентября), на котором работала секция 7 «Аналитическая химия: новые методы и приборы для химических исследований и анализа»; 3-я Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии (Краснодар - Туапсе, 29 сентября – 5 октября); 8-я Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (Москва, 14 – 18 октября) и XXII

Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов» (Москва, 18 – 22 ноября) с секцией по аналитической химии.

Планы на следующие годы были скорректированы коронавирусной пандемией. В 2020 г. состоялись 12-ый Международный симпозиум по хемометрике (Саратов, 24 – 28 февраля); 18-я Международная выставка лабораторного оборудования и химических реактивов «АналитикаЭкспо 2020» (Москва, КВЦ Крокус-Экспо, 23 – 26 сентября), на которой был организован семинар «Газовые химические сенсоры» (председатель д.т.н. Б.К. Зуев); IV Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» и 44-я Годичная сессия совета в рамках этой конференции, и X Юбилейная Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа «ЭМА 2020» (Казань, 16 – 20 ноября). В 2021 г. планируется проведение VI Всероссийского симпозиума по разделению и концентрированию в аналитической химии и радиохимии» (Краснодарский край, пос. Ольгинка, 26 сентября - 2 октября). На 2021 г. перенесена XI Всероссийская научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», посвященная 100-летию со дня рождения И.Г. Юделевича (Новосибирск, даты не определены).

В 2022 г. состоится IV Съезд аналитиков России. На середину мая того же года намечено проведение V Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез (Самара), с 2021 на 2022 г. перенесена международная конференция «Eurosensor» (Санкт-Петербург).

Вторая часть сессии прошла под лозунгом «COVID-2019 и аналитическая химия». С докладами выступили д.х.н. Б.Б. Дзантиев (ФИЦ биотехнологии РАН) и д.х.н. П.П. Гладышев (университет «Дубна») в соавторстве с Ю.В. Тумановым (ГНЦ «Вектор», Новосибирск).

Б.Б. Дзантиев рассказал о методах аналитической химии в диагностике коронавирусной инфекции. Из 40 известных коронавирусов 7 вызывают простудные заболевания человека и 3 из них – SARS-CoV (2002 г.), MERS-CoV (2012 г.) и SARS-CoV-2 (2019-2020 гг.) являются возбудителями тяжелых респираторных инфекций. Специалисты по аналитической химии в мире и в России оперативно отреагировали на вызовы, связанные с пандемией. Предложен ряд диагностических методов для обнаружения вирусов и антител к ним, позволяющих быстро выявлять и лечить инфицированных людей, а также контролировать эффективность разрабатываемых вакцин. Среди методов диагностики широкое распространение в настоящее время получили методы ПЦР (разработаны

коммерческие приборы для быстрого осуществления анализа), иммуноферментный (ИФА), иммунохроматографический (ИХА) методы, создан ряд биосенсоров, разработана диагностика вируса по уровням биохимических маркеров, на основе анализа выдыхаемого воздуха. Создана медицинская маска с сенсорным покрытием, меняющая цвет в присутствии вируса. В России зарегистрировано 32 молекулярно-генетических теста на COVID-19, в т.ч. 28 – отечественных производителей; 49 наборов реагентов для определения антител (ИФА), в т.ч. 24 – отечественных; 50 экспресс-тестов для определения антител, в т.ч. 5 отечественных; 4 экспресс-теста для определения антигена. В перспективе – массовая диагностика с помощью роботов и смартфонов.

В докладе «Аналитика и протеомная диагностика коронавирусных заболеваний» П.П. Гладышев отметил, что современная медицинская диагностика базируется на определении набора биомаркеров заболеваний. У COVID-19 найдено 27 белковых биомаркеров, о 3D-структуре которых имеется практически полная информация. Задача заключается в создании биореагентов на эти биомаркеры. Перечислен ряд технологий получения биореагентов, в том числе аптамерные полипептидные, аптамерные ДНК/РНК технологии и другие, на базе которых созданы платформы для аналитической диагностики. Будущее за созданием систем молекулярной диагностики, которые основаны на компьютерном молекулярном дизайне биореагентов и молекулярном моделировании процессов их взаимодействия с биомаркерами. Одной из задач, стоящих перед аналитиками сегодня, является создание автоматизированных систем массовой лабораторной диагностики.

В дискуссии были высоко оценены и доклад о важнейших достижениях в области аналитической химии в 2019 г., и доклады по теме коронавируса. Доклад по отчету совета активно обсуждался, был высказан ряд замечаний и пожеланий. Отчет о работе совета в 2019 г. был признан удовлетворительным и утвержден.

И.Н. Киселева

Вступительное слово
председателя Научного совета РАН по аналитической химии
академика Ю. А. Золотова на годичной сессии 29 сентября 2020 г.

Глубокоуважаемые коллеги! Карантинные меры 2020 года затруднили осуществление многих дел. Преподавание аналитической химии проводилось в непривычных условиях, с издержками, но тем не менее все старались довести учебный год до конца с основными полагающимися атрибутами. Экспериментальная научная работа в период изоляции во многих местах не проводилась вовсе, зато делались обобщения, писались статьи, отчеты, диссертации, учебные пособия и монографии. Крупные мероприятия, а именно некоторые конференции, выездные заседания бюро, были перенесены либо отменены. Проведена, правда, выставка «Аналитика Экспо» с хорошим семинаром по газовым сенсорам.

Однако на этой сессии научного совета подводятся итоги 2019 года, когда никакого карантина не было, поэтому мы вправе предъявить к ушедшему году обычные, без скидок, требования. Мы должны рассмотреть наши успехи и недостатки, соотнося их с тем, что происходит в мировой науке; а там много чего происходит. Например, интенсивно разрабатываются приемы и устройства для анализа биомедицинских объектов; победы здесь не перестают удивлять, причем многое относительно быстро входит в практику. Вспомним пульсоксиметры, которые надевают нам на пальцы в поликлиниках (это по сути оптический анализатор кислорода в крови); глюкометры; приборы для ПЦР; массовую ДНК-идентификацию. В этой сфере работает большое число людей самых разных специальностей. Некоторые журналы по аналитической химии состоят почти полностью из статей, нацеленных на анализ биообъектов в широком смысле слова – не только объектов медицины или молекулярной биологии, но также пищевых продуктов, растительного и животного сырья. Соответственно развиваются аналитические методы, широко используемые для анализа таких объектов, – разные виды хроматографии и электрофореза, масс-спектрометрия, биохимические методы; многие задачи решаются спектрометрическими и электрохимическими методами. В области анализа биомедицинских объектов многое делается и у нас, но хотелось бы больше крупных, оригинальных работ.

Значительные достижения аналитическая химия имеет в направлении обнаружения взрывчатых и отравляющих веществ, наркотиков, разного рода

токсикантов; в надежных и часто портативных и простых в использовании устройствах для такого обнаружения нуждаются та же медицина, экологическая служба, вооруженные силы, службы безопасности, пожарная охрана. Впечатляет создание в США прибора для обнаружения отравляющих и взрывчатых веществ весом в 500 граммов на базе метода спектрометрии ионной подвижности; такой прибор может быть выдан каждому солдату.

Методы анализа все в большей степени создаются, совершенствуются, рекомендуются практике не химиками-аналитиками и даже не теми, кто в той или иной степени считает себя аналитиком, а специалистами из самых разных областей знания, работающими в организациях или учреждениях физического, технического, биологического, геологического или иного профиля, а также на предприятиях. Это характерно для всего мира и для нашей страны тоже. Только один пример: спектрометрией ионной подвижности у нас занимаются в Московском инженерно-физическом институте, в Научно-исследовательском технологическом институте Росатома, в полузакрытых учреждениях Новосибирска; московская фирма Южполиметаллхолдинг производит приборы серии «Кербер». В этом списке, который можно продолжить, нет, кажется, академических институтов и вузов (или факультетов) химического профиля. Задача аналитиков-профессионалов, задача научного совета – объединить все исследования и разработки, целью которых является определение химического состава веществ и материалов, способствовать распространению аналитической методологии. Все должны знать о представительной пробе, градуировании, мешающих влияниях, ресурсе устройства, способах обработки и интерпретации данных. А то, что аналитические методы все больше создают коллеги из других областей знания, так это хорошо.

В 2019 г. и в первой половине 2020 г. очередными изданиями вышли учебники, подготовленные под редакцией Л.Н. Москвина, А.А. Ищенко, В.И. Вершинина, издано несколько монографий, вышли материалы, посвященные памяти известных аналитиков. Весьма заметен новый вклад в науку, например, в части обнаружения взрывчатых и отравляющих веществ, развития биосенсоров, вклада в наноаналитику, в масс-спектрометрию. Растет число публикаций в хороших журналах, в редколлегиях и особенно редсоветах многих международных журналов увеличилось число российских аналитиков.

После предыдущей сессии научного совета, которая состоялась в Усть-Качке под Пермью в мае прошлого года, мы потеряли (в январе 2020 г.)

кандидата химических наук Анатолия Ивановича Каменева, специалиста по электрохимическим методам анализа, долгое время работавшего на кафедре аналитической химии Московского университета им. М.В. Ломоносова и в течение многих лет члена нашего совета. 26 июля 2019 г. ушел из жизни Николай Петрович Ильин, кандидат технических наук, специалист по рентгеновским методам анализа, один из пионеров рентгеноспектрального микроанализа, работавший в НПО «Квант», член научного совета.

В 2019 г. сформирован новый состав научного совета и его подразделений, который получил полномочия на пять лет, до 2024 г. В этом году совету 80 лет; юбилей отмечен книгой о совете (Золотов Ю.А., Киселева И.Н. Аналитика и аналитики. Научный совет РАН по аналитической химии. М.: Спутник+. 2020. 252 с.).

В 2022 г. состоится Съезд аналитиков России; надеюсь, что это будет большое, полезное и интересное событие. Приветствуются предложения, идеи по его организации, особенно по программе.

Бюро совета

В связи с пандемией коронавирусной инфекции бюро совета в полном составе не собиралось.

В феврале 2020 г. прошло малое бюро в составе председателя совета академика РАН Ю.А. Золотова, его заместителей академика РАН Ю.А. Карпова, член-корр. РАН В.П. Колотова, член-корр. РАН Б.Я. Спивакова, д.х.н., профессора Г.И. Цизина, член-корр. РАН О.А. Шпигуна, д.ф.-м.н. М.Н. Филиппова и к.х.н. И.Н. Киселевой. Бюро было посвящено рассмотрению результатов работы комиссии по присуждению премий за 2019 г. Из 10 поступивших заявок от 12 молодых ученых были утверждены три премии. (См. ЖАХ. 2020. Т. 75. № 10. С. 955-956). Награждение победителей конкурса состоялось на 44 Годичной сессии совета.

28 сентября 2020 в пос. Ольгинка накануне 44-ой Годичной сессии совета прошло короткое заседание бюро в неполном составе, на котором был уточнен план проведения конференций в 2021-2022 гг.

12-ый Зимний симпозиум по хемометрике

24-28 февраля 2020 года на территории пансионата “Волжские дали” прошел международный «Зимний симпозиум по хемометике» (12-th Winter symposium on chemometrics, WSC-12) <http://wsc.chemometrics.ru/wsc12/>, организованный Институтом химии Саратовского государственного университета и Российским хемометрическим обществом.

В работе симпозиума приняли участие 53 человека, из России, Франции, Польши, Венгрии, Словакии, Германии, Португалии, Италии, Голландии, Дании, в том числе 9 докторов наук, 6 кандидатов наук, 14 аспирантов и 4 студента.. Участники явились представителями 11 университетов России (СГУ, СМГУ, СПбГУ, СПб Политехнического университета, МГУ, ИТМО, СамГУ, Сам. технического университета, БашГУ, КазГУ, ТомскГУ), 7 зарубежных вузов (AgroParisTech –Франция, University of Silesia - Польша, Aalborg University – Дания, Sapienza University of Rome – Италия, University of Aveiro – Португалия, Slovak University of Technology – Словакия, University of Debrecen - Венгрия), Институтов РАН (Институт химической физики – Москва, ИРЭ - Саратов), Информационно-методического центра по экспертизе, учету и анализу обращения средств медицинского применения Росздравнадзора – Москва, а также предприятий (ООО «Хромос-инжинеринг», ООО «Амперсенд», «С-Сорт» - Россия, «Spectral Service» и «Endress+Hauser Conducta» – Германия, (Germany), «Science Port Ltd» - Венгрия).

В симпозиуме были представлены доклады - 5 лекций, 30 устных, 18 стендовых - посвященные рассмотрению широкого круга вопросов, связанных с современными методами и областями применения многомерного анализа данных. По тематике симпозиума опубликован сборник тезисов докладов «Modern Methods of Data Analysis». Все работы (по представленным докладам) полностью соответствуют проблематике симпозиума WSC12 и перечню актуальных проблем.

Участники симпозиума имели возможность обсудить профессиональные проблемы и выделить основные направления и проблемы исследований по данной научной тематике.

По результатам конференции выбраны лучшие стендовые доклады и награждены их победители (Пиденко П.С. - СГУ, Скворцов А.Н. - СПб Политехнический университет и Мартышко Е. – СПбГУ).

Д.О. Курсанов

IV Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» с международным участием

27 сентября – 03 октября 2020 г. в пос. Ольгинка Краснодарского края прошла IV Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез». Организаторами конференции выступили Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Научный совет РАН по аналитической химии, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Кубанский государственный университет, ООО НТЦ «БиАСеп». В конференции приняли участие 170 человек из Российской Федерации, Беларуси и Вьетнама. Заслушано 9 пленарных, 37 устных докладов, 3 доклада представителей фирм, а также представлено 124 стендовых сообщения.

Обсуждались аналитические возможности хроматографии и капиллярного электрофореза: тенденции развития хроматографии, в том числе в аспекте повышения селективности и эффективности; состояние хроматографического приборостроения; новые подходы в методе капиллярного электрофореза и тенденции развития метода; сорбенты и материалы для хроматографии и электрофоретического анализа; новые решения в хромато-масс-спектрометрии; автоматизация, хемометрическое и метрологическое обеспечение хроматографических и электрофоретических определений; пробоподготовка в хроматографическом анализе; практическое использование хроматографии и капиллярного электрофореза для анализа объектов окружающей среды и биообъектов.

Открыл конференцию почетный председатель оргкомитета академик Ю.А. Золотов с приветствием к участникам, в котором воздал должное существовавшему длительное время Научному совету АН СССР по хроматографии, как и его предшественнице – Комиссии АН СССР по хроматографии. Совет по хроматографии способствовал разработке и выпуску хроматографической техники, изданию литературы, согласованию терминологии, не говоря уже об организации многочисленных конференций, в том числе международных. Эта активность сыграла не последнюю роль в обеспечении весьма высокого уровня хроматографии в нашей стране. В заключение академик Ю.А. Золотов пожелал участникам конференции успешной работы.

Во вступительном слове председатель оргкомитета конференции член-корреспондент РАН О.А. Шпигун отметил последние достижения хроматографии и электрофореза в нашей стране, остановился на проблемах.

Российские ученые внесли большой вклад в развитие хроматографии, что и было продемонстрировано представленными на конференции докладами. Конференция прошла при высокой активности участников. Заседания собирали большую аудиторию, доклады выслушаны с вниманием и интересом, многие вызвали вопросы и дискуссию.

Пленарный доклад С.Н. Яшкина (Самарский государственный технический университет), посвященный анализу состояния и тенденций развития аналитической хроматографии, задал высокую тональность конференции. В докладе в основном рассмотрены достижения в двумерной жидкостной хроматографии, хромато-масс-спектрометрия и хроматографии гидрофильных взаимодействий, хроматографическое приборостроение, а также большое внимание уделено преподаванию хроматографии в российских вузах.

Л.А.Карцова (СПбГУ) в пленарном докладе "Наноструктурированные полимеры в капиллярном электрофорезе" показала, что наночастицы, обладающие уникально высокой удельной площадью поверхности, образуют устойчивые суспензии в воде и в большинстве используемых в капиллярном электрофорезе фоновых электролитах, совместимые со многими органическими растворителями и МС-детектированием. Это делает их перспективными модификаторами фонового электролита и стенок кварцевого капилляра в электрокинетических методах разделения. Новые подходы к внутрикапиллярному концентрированию, наряду с известными ранее, обеспечили существенное снижение пределов обнаружения биологически активных аналитов в сложных матрицах.

Обсуждению новых решений в хромато-масс-спектрометрии были посвящены два пленарных доклада: А.К. Буряка и А.З. Темердашева. Доклад А.К. Буряка «Хромато-масс-спектрометрические методы исследования химии поверхности конструкционных материалов» был посвящен сравнению методов и подходов к совместному применению информации, полученной из разных источников. Рассмотрен комплекс хромато-масс-спектрометрических методов: газовая и жидкостная хромато-масс-спектрометрия, матрично- и поверхностно-активированная лазерная десорбция/ионизация с тонкослойной хроматографией в off-line варианте и термодесорбционная масс-спектрометрия. Доклад А.З. Темердашева (Кубанский государственный университет) «Хромато-масс-спектрометрические методы анализа в

аналитической токсикологии и допинг-контроле» был посвящен применению хромато-масс-спектрометрии как низкого, так и высокого разрешения в указанных целях. Рассмотрены вопросы подготовки проб к хроматографическому анализу, приведена сравнительная характеристика методов. В докладе рассмотрены реализованные группой автора подходы к тому, чтобы минимизировать возможность возникновения ложноположительных и ложноотрицательных результатов в допинг-контроле.

В пленарном докладе Б.Б. Дзантиева (Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН) «Новые решения в аналитической иммунохроматографии» были рассмотрены новые методические решения, снижающие предел обнаружения аналита при иммунохроматографическом тестировании, повышающие его производительность и информативность, но при этом сохраняющие основные достоинства иммунохроматографии – быстрое и нетрудоемкое получение результатов во внелабораторных условиях. В докладе представлены разработки, направленные на решение этой задачи. Предложенные подходы были реализованы для контроля токсичных загрязнителей сельскохозяйственной продукции и продуктов питания; белков, значимых для медицинской диагностики; бактериальных и вирусных фитопатогенов.

М.А.Статкус (МГУ им. М.В. Ломоносова) в пленарном докладе «Физические методы управления сорбцией аналитов для хроматографического разделения и концентрирования» дал обзор физических способов воздействия на сорбционные системы, привел многочисленные примеры их использования, обсудил некоторые собственные результаты авторов. Показано, что разработка новых эффективных способов разделения и концентрирования предполагает управление поведением аналитов для достижения максимальной чувствительности, селективности и экспрессности анализа.

Следует отметить доклад П.Н. Нестеренко (МГУ им. М.В. Ломоносова) «Кинетически селективная хроматография», в котором проведена оценка состояния и перспектив использования кинетически селективной хроматографии для использования в аналитической химии. Информации относительно использования кинетических эффектов в ВЭЖХ опубликовано немного. Немногочисленные результаты противоречивы и не всегда корректно объяснены. Одной из возможных причин является отсутствие сорбентов, обеспечивающих различие в скоростях диффузии

низкомолекулярных сорбатов. Тем не менее результаты, полученные для нового поколения перспективных сорбентов, открывают перспективы для развития кинетически селективной ВЭЖХ.

В пленарном докладе А.В. Затирахи (МГУ им. М.В. Ломоносова, Metrohm AG) «Новые возможности химически модифицированных анионообменников для ионной хроматографии» продемонстрировано несколько подходов, которые позволили получить химически модифицированные анионообменники, не уступающие по своим хроматографическим характеристикам коммерчески доступным сорбентам. Продемонстрированы преимущества использования определенных классов аминов для получения каждого типа ковалентно привитых функциональных слоев. Использование гидрофилизированных полиаминов для формирования функциональных слоев дает возможность одновременного определения слабоудерживаемых и сильнополярзуемых анионов. Значительный прогресс достигнут в разделении слабоудерживаемых органических кислот с помощью гиперразветвленных анионообменников. В связи с ситуацией в мире, связанной с пандемией коронавируса, докладчица, находившаяся в Швейцарии, приехать не смогла, и доклад представил ее научный руководитель и соавтор О.А.Шпигун.

В пленарном докладе А.Ю. Канатъевой (ИНХС РАН) «Структурная селективность хроматографических сорбентов: достижения и перспективы» показано, что в течение последних десятилетий мембранные технологии разделения паров и газов привлекают все большее внимание: с их помощью производят удаление углекислого газа из дымовых газов, производят очистку водорода в современных энергетических установках, большое количество работ посвящено разделению легких углеводородов. Актуальной остается задача масштабирования с сохранением газопроницаемости и селективности разделения, причем как в большую сторону при создании промышленных установок, так и в меньшую сторону при использовании мембранных полимеров в качестве хроматографических неподвижных фаз.

Среди устных докладов следует отметить доклад Т.А. Марютиной (ГЕОХИ РАН) «Противоточная хроматография в аналитической химии». В докладе с привлечением большого иллюстративного материала отмечены вехи развития метода от истоков до настоящего времени для решения задач аналитической химии. Особое внимание было уделено возможностям метода, выделяющим противоточную хроматографию в ряду других хроматографических методов – созданию градиента концентрации реагента в

неподвижной фазе и возможности концентрирования элементов из нефтяного сырья.

Заслушаны устные доклады по применению хроматографии в различных областях. Так, доклад Н.В. Ульяновского (САФУ им. М.В. Ломоносова) «Нецелевой скрининг и определение продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в объектах окружающей среды методами хроматографии и масс-спектрометрии» был посвящен использованию новых подходов при определении продуктов трансформации отравляющих веществ с использованием техники масс-спектрометрии высокого и сверхвысокого (Orbitrap) разрешения с ионизацией при атмосферном давлении, значительному расширению на этой основе круга известных продуктов трансформации, установлению механизма окислительных превращений, связыванию, миграции и трансформации НДМГ и продуктов его окисления в торфяных болотных почвах, характерных для районов падения отработанных частей ракет-носителей Европейского севера РФ. В докладе И.И. Занозиной (ПАО «СвНИИ НП») обсуждены задачи и проблемы хроматографического контроля параметров нефтяного сырья, технологических потоков и готовой продукции. Актуальной задачей является совершенствование лабораторного контроля действующих и вновь вводимых в эксплуатацию технологических процессов, входного контроля сырья и оценки качества целевой продукции для оперативного планирования и контроля производства, но в рамках комплекса стандартизованных методов, что является первоочередной задачей аналитических служб предприятий, отраслевых научно-исследовательских центров нефтеперерабатывающей отрасли. В докладе А.Ю. Шолоховой (ИФХЭ РАН) «Изучение продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина с помощью методов ГХ×ГХ-МС-МС с применением машинного обучения для интерпретации результатов» проведен комплексный анализ продуктов трансформации НДМГ сочетанием методов газовой хроматографии, масс-спектрометрии с методами машинного обучения.

Благодаря высокой чувствительности и экспрессности определений хроматография находит все большее применение в биохимии, биологии, медицине, фармации. В докладе С.А. Апполоновой (Первый МГМУ им. И.М. Сеченова) рассмотрены новые подходы при метаболомном профилировании как способе оценки безопасности и/или эффективности физиологически активных веществ. Исследовано изменение концентраций нейромедиаторов и их метаболитов у рыб зебрафиш, подвергавшихся действию различных концентраций диазепама. Данное исследование показало, что применение целевой метаболомики на примере зебрафиш позволяет выявить маркеры

токсичности, что в свою очередь поможет в дальнейшем при проведении доклинических исследований новых оригинальных препаратов.

Важным направлением хроматографии является анализ пищевых продуктов, вин, пива, витаминов и соков. Проблемы, возникающие при анализе этих сложных объектов, рассмотрены в докладе О.Б. Рудакова (Воронежский государственный технический университет) «Хроматографические метаданные о жирнокислотном и аминокислотном составе в идентификации продукции животного и растительного происхождения». Было показано, что при определении загрязнителей в пищевой продукции, а также различных ингредиентов, характеризующих качество, аутентичность или натуральность продукции методы хроматографии наиболее информативны. Проанализировано три блока задач в аналитическом контроле качества и безопасности пищевой продукции. Это установление экологической безопасности; определение комплекса технологических свойств, гарантирующих высокое качество сырья и готовой продукции, распознавание натуральности, контрафакта и идентификация фирменной продукции.

Следует отметить доклад С.М. Староверова (БиоХимМак СТ), посвященный исследованию влияния структуры хирального лиганда на энантиоселективность сорбентов с иммобилизованными производными эремомицина.

Большой вклад в развитие аналитической хроматографии и электрофореза вносят молодые ученые. На конференции присутствовало 86 молодых ученых (более 50 %), которые выступили с интересными докладами. Плодотворно прошла работа стендовой сессии. Было представлено 124 стендовых сообщения. При участии компании-спонсора проведен конкурс стендовых докладов лучшим признан доклад молодого ученого из Пермского национального исследовательского политехнического университета М.В. Степановой «Энантиоселективная хроматография оксазолопирролохинолонов на неподвижной фазе с привитым антибиотиком ристоцетином».

Тезисы устных и стендовых докладов изданы в виде сборника. Конференцию сопровождала выставка приборов, литературы, реактивов и оборудования для хроматографии и электрофореза, в которой участвовало 5 фирм. Ведущие специалисты фирм «Merck», Shimadzu Europa GmbH, Bruker, М-Спектр, БиоХимМак СТ провели семинары с демонстрацией своего оборудования.

Особо следует отметить активное участие молодых ученых в разработке новых направлений хроматографии.

Конференция показала, что в России проводятся важные фундаментальные и практические работы в области хроматографии и электрофореза, многие из которых являются пионерскими. Уровень фундаментальных и прикладных работ соответствует международному уровню исследований, а в ряде случаев и превосходит его.

О.Г. Татаурова

X Юбилейная всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2020»

В Казани 16-20 ноября на базе санатория «Крутушка» прошла X Юбилейная всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2020». В конференции приняли очное участие 63 человека, из которых 15 представляли Екатеринбург, 14 - Москву, 7 - Санкт-Петербург, 3 - Уфу, 5 - Томск, 3 - Воронеж, 1 - Махачкалу, 15 - Казань. В ходе конференции было сделано 12 пленарных докладов ведущими российскими учеными - руководителями научных групп и направлений, кроме того, было заслушано 27 устных докладов, разделенных на три секции - «Электроанализ в фармацевтике», «Электроанализ в биомедицине» и «Электроанализ неорганических объектов, анализ промышленных объектов, метрология». В двух постерных сессиях участвовало 63 постера.

Конференция проходила под эгидой Научного совета РАН по аналитической химии, Республиканского химического общества им. Д.И. Менделеева Татарстана и Казанского федерального университета. При открытии конференции участников поприветствовали глава Казанской школы электроанализа проф. Г.К. Будников, представители Оргкомитета и председатель Комиссии по электрохимическим методам анализа Научного совета РАН проф. В.Н. Майстренко (онлайн).

Пленарные доклады были посвящены глобальным тенденциям развития электроанализа и обобщали опыт лидирующих отечественных групп в разработке электрохимических сенсоров на основе различных принципов регистрации сигнала в определении наиболее актуальных аналитов / объектов анализа. Конференция открылась актовой лекцией проф. Г.К. Будникова, посвященной истории развития электрохимических методов

анализа в СССР и России в свете преемственности подходов и решений в анализе неорганических и органических соединений. Проф. Г.Б. Слепченко обобщила результаты Томской школы электроанализа в развитии вольтамперометрических методов анализа фармацевтических и биообъектов. Современные тенденции развития потенциометрии были раскрыты в пленарных выступлениях проф. А.В. Ивановой (Уральский федеральный университет, исследование антиоксидантных свойств), проф. Д.О. Кирсанова (Санкт-Петербургский государственный университет, мультисенсорные системы «электронный язык») и проф. А.В. Паршиной (Воронежский государственный университет, потенциометрические сенсоры на основе измерения потенциала Доннана). Особенности функционализации электродов были рассмотрены в докладах проф. С.С. Ермакова (Санкт-Петербургский государственный университет, металлические и металлооксидные наноструктурированные материалы), проф. Г.А. Евтюгина (Казанский федеральный университет, супрамолекулярные системы в электрохимическом анализе), проф. Г.К. Зиятдиновой (определение структурно родственных антиоксидантов) и доц. Р.А. Зильберг (Башкирский государственный университет, вольтамперометрические сенсоры для определения хиральных соединений). Различные аспекты создания и использования электрохимических биосенсоров были раскрыты в пленарных выступлениях доц. А.В. Порфирьевой (Казанский федеральный университет, аптасенсоры для определения микотоксинов) и проф. Э.П. Медянцева (Казанский федеральный университет, иммуносенсоры). Секционные устные доклады были посвящены достаточно крупным завершённым исследованиям представителями почти всех ведущих отечественных научных школ по электроанализу. Помимо научных докладов участникам конференции была предложена культурная программа - вечер русского романса и экскурсия на остров-музей Свияжск.

В общей дискуссии при закрытии конференции были обсуждены основные современные тренды развития отечественной электроаналитики. Констатируется доминирование исследований, связанных с медицинской и биологической тематикой и анализом фармообъектов. Продолжается расширение перечня материалов, применяемых для модификации поверхности сенсоров, с акцентом на использование достижений нанотехнологий и супрамолекулярной химии. В то же время ряд направлений, активно развиваемых в международных научных центрах, остаются в России недооценёнными. Это исследования в области электрохемилюминесценции, применения в электрохимических сенсорах

металлокаркасных соединений (MOF). На последних конференциях отсутствуют доклады по электрохимическим сенсорам газов. В своем выступлении на закрытии проф. Г.Б. Слепченко акцентировала внимание на необходимость бóльших усилий по внедрению научных разработок и учету требований потенциальных заказчиков уже на стадии научных исследований, включая метрологическое обеспечение и оценку технологичности используемых протоколов изготовления сенсоров. Выражена обеспокоенность некоторым сокращением числа научных центров, вовлеченных в исследования в области электрохимического анализа. Проф. С.С. Ермаков и проф. Г.А. Евтюгин предложили в программе следующих конференциях шире привлекать докладчиков, работающих в смежных областях электрохимии, включая электрохимию органических соединений, а также в области биоанализа.

Г.А. Евтюгин

Работа комиссий и отделений совета в 2020 г.

Комиссия по преподаванию. В издательстве «Лань» в 2020 г. издан учебник «Методы и достижения современной аналитической химии», предназначенный для магистрантов направления «Химия» (04.04.01) и аспирантов по научной специальности «Аналитическая химия» (02.00.02). Новый учебник подготовлен авторским коллективом, включающим 12 ведущих российских специалистов-аналитиков (Г.К. Будников, В.И. Вершинин, Г.А. Евтюгин, Л.А. Карцова, А.Т. Лебедев, Д.М. Мазур, В.Н. Майстренко, М.А. Проскурнин, А.А. Пупышев, Т.Н. Шеховцова, О.А.Шпигун, С.Н.Яшкин). Объем учебника - 47,8 уч.-изд. листа (588 с.).

Комиссия по хемометрике организовала и провела 12-ый Зимний симпозиум по хемометрике (Twelfth Winter Symposium on Chemometrics) (Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 24 – 28 февраля 2020 г.). Число участников – 55.

Рабочая группа по истории и методологии аналитической химии.
Опубликованы статьи

- Золотов Ю.А. Периодический закон химических элементов: 150 лет развития. Вестник РАН. 2020. Т. 90, № 4. С. 305–311;

- Золотов Ю.А. Эволюция методов химического анализа. Вестник РАН. 202. Т. 90, № 2. С. 40–47.

Принята к печати

Золотов Ю.А. Методологические аспекты аналитической химии. Журн. аналит. химии.

Комиссия по информационной поддержке совета постоянно обновляет информацию на сайте совета, касающуюся событий и мероприятий в области аналитической химии в России, мероприятий совета; публикаций ЖАХ.

Комиссия по методам разделения и концентрирования

- принимала участие в подготовке научной программы 18-ой Международной выставки лабораторного оборудования и химических реактивов «АналитикаЭкспо 2020» (Москва, КВЦ КрокусЭкспо, 23 – 26 сентября 2020 г). Организован семинар «Газовые сенсоры в аналитической химии. Председатель семинара д.х.н., проф. Б.К. Зуев.

- совместно с кафедрой аналитической химии Кубанского государственного университета начата подготовка VI Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием, который будет проходить в пос. Ольгинка Туапсинского р-на в период с 26 сентября по 2 октября 2021 г.

Комиссия по хроматографии совместно с кафедрой аналитической химии Кубанского государственного университета провели IV Всероссийскую конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» с международным участием (пос. Ольгинока Туапсинского р-на, 27 сентября - 3 октября 2020 г.)

Комиссия по электрохимическим методам анализа совместно с кафедрой аналитической химии Казанского (Приволжского) государственного университета провели X Юбилейную всероссийскую конференцию по электрохимическим методам анализа «ЭМА 2020» (Казань, 16 – 20 ноября 2020 г.)

Комиссия по анализу нефтей и нефтепродуктов провела 22.12.2020г. в онлайн формате семинар «Проблемные вопросы анализа нефтей и

нефтепродуктов: о состоянии и роли прикладной аналитической химии на примере решения проблемы определения хлорорганических соединений в нефти» Участвовало 57 человек

Северо-Кавказское отделение

- совместно с Комиссией по хроматографии подготовили и провели IV Всероссийскую конференцию «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» с международным участием (Краснодар – пос. Ольгинка Туапсинского района, 27 сентября - 3 октября 2020 г.);

Уральское отделение

Уральский федеральный университет им. первого Президента РФ Б.Н. Ельцина, Институт естественных наук и математики организовали и провели в Екатеринбурге 6 – 9 октября 2020 г. XXX Российскую молодежную научную конференцию с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященную 100-летию Уральского федерального университета. В связи с пандемией конференция прошла в on-line формате. Материалы конференции можно найти по ссылке <https://insma.urfu.ru/science/conf/ruten/archive>. На конференции была представлена секция аналитической химии.

Сибирское отделение

Готовило XI Всероссийскую научную конференцию и школу «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», посвященную 100-летию со дня рождения И.Г. Юделевича. Конференция должна была пройти в Новосибирске 31 августа – 4 сентября 2020 г.) В связи с пандемией перенесена на 2021 г.

План работы совета

Конференции

2021 г.

Москва, КВЦ Крокус-Экспо, 13 - 16 апреля 2021 г.: 19-я Международная выставка лабораторного оборудования и химических реактивов «АналитикаЭкспо» (Участие в организации научной программы выставки).

Новосибирск, 16 - 20 августа 2021 года: XI Всероссийская научная конференция и школа «**Аналитика Сибири и Дальнего Востока**», посвященная 100-летию со дня рождения И.Г. Юделевича. Организаторы: Сибирское отделение НСАХ РАН, ИНХ СО РАН, ИК СО РАН, НИОХ СО РАН, Новосибирский государственный университет

Краснодар, пос. Ольгинка, 26 сентября - 2 октября 2021 г.: VI Всероссийский симпозиум «**Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии**» с международным участием. Организаторы: НСАХ РАН, ГЕОХИ РАН, МГУ им. М.В.Ломоносова; Кубанский государственный университет. <http://analytconf.ru>

Краснодар – пос. Ольгинка, 28 сентября 2021 г.: **45-я Годичная сессия НСАХ РАН** (в рамках VI Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии»)

2022 г.

Москва, осень: IV Съезд аналитиков России

Самара, май-июнь: V Всероссийская конференция с международным участием «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез»

Работа комиссий и отделений совета в 2021 г.

Комиссия по анализу нефтей и нефтепродуктов НСАХ РАН

ежеквартально планирует проводить в режиме он-лайн семинар «Проблемные вопросы анализа нефти и нефтепродуктов». Организатор и ответственный за проведение мероприятия - Марютина Татьяна Анатольевна, Тел.: 8-1916-594-58-77; E-mail: t_maryutina@mail.ru

Комиссия по разделению и концентрированию организует совместно с Кубанским государственный университетом (Северо-Кавказское отделение совета) VI Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием

Центральное отделение: Председатель отделения Г.И. Цизин принимает активное участие в организации научной программы 19-ой Международной выставки «АналитикаЭкспо 2021» (Москва, МВЦ КрокусЭкспо, 13 – 16 апреля 2021 г.).

Северо-Кавказское отделение: готовит совместно с Комиссией по разделению и концентрированию совета VI Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (Краснодар – пос. Ольгинка Туапсинского р-на, 26 сентября - 2 октября 2021 г.)

Уральское отделение: Институт естественных наук и математики Уральского федерального университета им. первого Президента РФ Б.Н. Ельцина, планируют провести XXXI Российскую молодежную научную конференцию с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 20-23 апреля 2021 г.). В программу включена секция «Аналитическая химия и химия окружающей среды» Ответственный секретарь - Волкова Надежда Евгеньевна, (343)251-79-27; E-mail ConferenceUSU@yandex.ru.

Сибирское отделение проводит в Новосибирске 16 - 20 августа 2021 г. XI Всероссийскую научную конференцию и школу молодых ученых «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», посвященную 100-летию со дня рождения И.Г. Юделевича.

1. Золотов Ю.А. Самая востребованная химия. М.: Спутник+. 2020. 248 с.

Сборник статей, интервью, заметок академика Ю.А. Золотова, посвященных аналитической химии и относящихся в основном к 2015 – 2020 гг. Охарактеризован сегодняшний день этой науки, приведены яркие примеры ее достижений, освещена ее роль в решении прикладных проблем. Рассмотрены отдельные страницы истории аналитической химии, обсуждаются ее перспективы.

2. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. Под ред. Золотова Ю.А., Шеховцовой Т.Н. и Осколка К.В. Учебное пособие. 3 изд., исправл. и доп. М.: Лаборатория знаний. 2020 г.

Задачник составлен в соответствии с действующей программой по аналитической химии для химических факультетов университетов. Содержит решения типовых задач по основным разделам курса: теоретическим основам, методам разделения, а также химическим, хроматографическим, электрохимическим и спектроскопическим методам анализа. Отдельная глава посвящена обработке результатов измерений и правильному представлению результатов вычислений. Каждый раздел начинается с теоретического введения, содержащего необходимую информацию для решения задач. В конце каждого раздела приведены задачи для самостоятельного решения и контрольные вопросы, облегчающие подготовку к сдаче коллоквиумов.

Для студентов (бакалавров, специалистов, магистров) классических, химико-технологических, медицинских, педагогических и сельскохозяйственных университетов и академий.

3. Золотов Ю.А. Введение в аналитическую химию. Изд. 2-е, стереот. (Электронное издание). М.: Лаборатория знаний. 2020. 266 с.

В учебном пособии обсуждаются общие вопросы аналитической химии как науки и химического анализа как средства решения производственных, экологических, медицинских, криминалистических и других задач, выдвигаемых практикой. Рассмотрены основные понятия и структура аналитической химии, система ее методов, средства анализа, особенности анализируемых объектов. В центре внимания актуальные тенденции — внелабораторный, проточный или неразрушающий анализ, автоматизация, распознавание общего образа объекта. Кроме того, обсуждаются вопросы подготовки кадров, методологические аспекты, перспективы развития аналитической химии. Для химиков-аналитиков и всех, кто связан с аналитической химией и химическим анализом, прежде всего исследователей, а также преподавателей вузов, студентов и аспирантов химических специальностей, работников контрольно-аналитических лабораторий.

4. Золотов Ю.А., Киселева И.Н. Аналитика и аналитики. Научный совет РАН по аналитической химии. М.: Спутник+. 2020. 252 с.

Наука о химическом анализе (аналитическая химия) привлекает внимание уже потому, что о роли анализа знают все или почти все. Кто же не понимает, как важно оценить безопасность воды, которую мы пьем, определить сахар в крови или проконтролировать качество пищи или лекарства? Методы и устройства, используемые для таких анализов, создают ученые и специалисты, занимающиеся аналитической химией. С этой наукой и особенно с практикой химического анализа связано огромное число исследователей. Инженеров, лаборантов. В нашей стране их объединяют, с одной стороны, соответствующие ведомства, а с другой, в научно-методическом аспекте, Научный совет РАН по аналитической химии. В 2020 г. совету – 80 лет, и эта книга, прежде всего, именно о нем. Она для всех, кто связан с химическим анализом или просто им интересуется.

5. Методы и достижения современной аналитической химии. Учебное пособие, под ред. В.И. Вершинина. Санкт-Петербург.: Лань. 2020. 588 с.

Изложены принципы и возможности современных методов анализа, не изучаемых в рамках бакалавриата (масс-спектрометрия и капиллярный электрофорез, рентгеноспектральные и ферментативные методы, применение биосенсоров и хемометрических алгоритмов). Кратко рассмотрены последние достижения в развитии оптических, электрохимических и хроматографических методов анализа; способы оценки суммарного содержания однотипных веществ, а также применения химико-аналитических методов в медицине.

Содержание учебника соответствует новым Федеральным образовательным стандартам. Учтены рекомендации Научного совета РАН по аналитической химии и типовая программа подготовки к кандидатскому экзамену по специальности «Аналитическая химия». Лекции дополнены списками учебной и научной литературы, а также вопросами и заданиями для студентов. Книга может быть использована в качестве учебного пособия повышенного типа студентами бакалавриата и специалитета, а также преподавателями и специалистами-аналитиками. Учебник получил рекомендательный гриф ФУМО. по направлению «Химия».

Предназначен для магистрантов направления «Химия» (04.04.01) и аспирантов по научной специальности «Аналитическая химия». Новый учебник подготовлен авторским коллективом, включающим 12 ведущих российских специалистов-аналитиков (Г.К. Будников, В.И. Вершинин, Г.А. Евтюгин, Л.А. Карцова, А.Т. Лебедев, Д.М. Мазур, В.Н. Майстренко, М.А. Проскурнин, А.А. Пупышев, Т.Н. Шеховцова, О.А. Шпигун, С.Н. Яшкин). Инициатор издания и редактор-составитель – В.И. Вершинин.

6. Аналитическая химия. Методы идентификации и определения веществ. Под ред. Л.Н. Москвина. Санкт-Петербург: Лань. 2020

Цикл книг содержит важнейшие разделы современной аналитической химии. Специфика учебников по сравнению с отечественными и зарубежными аналогами:

наличие единой концепции, объединяющей все разделы аналитической химии. С позиции этой концепции в основе каждого аналитического метода лежат определенные характеристические свойства веществ, проявляемые ими в условиях определенных внешних воздействий на них. Проявления этих свойств позволяют идентифицировать, определять и разделять вещества.

7. Арыстанбекова С.А., Лапина М.С., Волынский А.Б. Современные методы анализа легкого углеводородного сырья и продуктов его переработки. Санкт-Петербург: Лань. 2020. 340 с.

В монографии рассмотрены современные подходы к определению полного химического состава «жирных» углеводородных газов (попутного нефтяного газа и газа сепарации), нестабильного газового конденсата (НГК) и стабильного газового конденсата, сжиженных углеводородных газов, широкой фракции легких углеводородов и дистиллятов, развитые в химико-аналитической лаборатории ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Основное внимание авторов уделено методам определения углеводородного состава, включая высококипящие углеводороды (до C₄₄), индивидуальных серосодержащих соединений (сероводорода, меркаптанов, органических сульфидов и дисульфидов, производных тиофена и т. д.), а также неорганических газов и метанола. Наряду с классическими подходами к анализу проб НГК в монографии рассмотрены методы анализа, основанные на прямой подаче проб под давлением до 10 кПа в газовый хроматограф. Разработанные методики анализа проб НГК в максимальной степени унифицированы с действующими международными стандартами. В монографии также рассмотрены такие важные вопросы, как расчет состава пластового газа (сырье газоконденсатных месторождений) и определение примесей ртути в природном газе.

Издание предназначено для аспирантов и студентов направлений подготовки и специальностей, входящих в УГСН «Химия», «Химические технологии, а также для широкого круга специалистов и сотрудников производственных и испытательных лабораторий нефтегазового профиля.

8. Другов Ю.С., Родин А.А. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов. Практическое руководство. М.: Лаборатория знаний. 2020. 472 с.

В практическом руководстве обсуждаются методы химического анализа загрязнений почвы и донных отложений бытовыми и промышленными отходами. Рассмотрены традиционные и новые методы пробоподготовки образцов почвы и отходов (экстракция водой в субкритическом состоянии, экстракция в МВ- поле, СФЭ, ТФМЭ и др.), а также методы анализа загрязняющих почву веществ и надежные приемы идентификации целевых соединений в сложных матрицах. Приведены стандартные методики определения приоритетных загрязнений почвы (органические и металлоорганические соединения, металлы), используемые в России и за рубежом. Для профессионалов в области экологической аналитической химии, а также специалистов, связанных с охраной окружающей среды, студентов и аспирантов.

9. Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред. Практическое пособие. М.: Лаборатория знаний. 2020. 755 с.

В практическом руководстве подробно обсуждаются все аналитические приемы, связанные с идентификацией и определением следовых количеств загрязняющих веществ в объектах окружающей среды (воздух, вода, почва, биосреды). На многочисленных примерах применения конкретных методик для контроля загрязнения воздуха, воды, почвы и биосред в России, США и странах Европы показаны оптимальные способы надежной идентификации целевых компонентов, которые можно использовать в любой химической лаборатории. Для профессионалов в области экологической аналитической химии, студентов и аспирантов химических вузов, специалистов СЭС, токсикологов, экологов, метеорологов.

10. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. М.: Лаборатория знаний. 2020. 419 с.

В научном издании изложены теоретические основы создания и механизмы функционирования вольтамперометрических химических сенсоров и биосенсоров на основе модифицированных электродов в решении задач химии, биологии и медицины, контроля объектов окружающей среды. Большое внимание уделено новым направлениям в конструировании и применении модифицированных электродов — использованию наночастиц и ионных жидкостей, биоматериалов, электропроводящих полимеров, самоорганизующихся, мультисенсорных систем типа «электронный язык», детектированию веществ в потоке. Для специалистов, работающих в области аналитической химии и аналитического приборостроения, а также для преподавателей, студентов и аспирантов химических, биологических и медицинских специальностей.

11. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографический анализ природного газа. Практическое пособие. М.: Лаборатория знаний. 2020. 177 с.

Практическое руководство посвящено газохроматографическому анализу природного горючего газа, сжиженного газа, попутных нефтяных газов, газоконденсата, а также газов нефтепереработки и газообразных мономеров для нефтехимического синтеза. Рассмотрены варианты газохроматографического определения компонентов природного газа на насадочных, микронасадочных и капиллярных колонках WCOT с силиконовыми стационарными фазами, а также PLOT с цеолитами, силикагелем, оксидом алюминия и углеродными молекулярными ситами. Описано применение модулей с универсальными и селективными детекторами для идентификации и количественного определения серы. Приведены методики рутинных лабораторных анализов в процессах очистки, транспортировки, хранения и переработки нефти и газа. Для работников газовой промышленности, студентов и аспирантов нефтяных и нефтехимических специальностей технологических вузов.