

Российская академия наук
Отделение химии и наук о материалах

Научный совет
по аналитической химии

Отчет за 2022 год

Москва 2023

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 2022 г., а также председателей комиссий, принявших участие в обработке поступившего материала

Научный совет поздравляет

члена бюро совета

д.х.н., профессора кафедры аналитической химии и химической экологии Саратовского национального исследовательского государственного университета

С.Н. Штыкова

с получением общенациональной премии

«Профессор года 2022»

в номинации «Химические науки»

.....

Почетного члена совета

д.х.н., профессора кафедры аналитической химии Казанского (Приволжского) федерального университета

Г.К. Будникова

с получением медали «100 лет образования Татарской АССР»

.....

к.х.н. И.И. Тимофееву и к.х.н. А.Ю. Шишова

(Санкт-Петербургский университет, Институт химии, кафедра аналитической химии)

с получением премии Президента Российской Федерации в области науки и инноваций для молодых ученых за 2022 г.

.....

Поздравляем лауреатов премии совета за 2022 год

Премия в номинации

«За существенный вклад в развитие аналитической химии»

присуждена

Д.х.н., профессору Г.А. Евтюгину

(Казанский (Приволжский) федеральный университет)

за выдающиеся успехи в развитии электрохимических сенсорных систем и активную работу в Научном совете РАН по аналитической химии

.....

Молодежные премии

присуждены

к.х.н. А.С. Почивалову

(Санкт-Петербургский университет, Институт химии,
кафедра аналитической химии)

за цикл работ «Микроэкстракционное выделение в фармацевтическом анализе антибактериальных и нестероидных противовоспалительных лекарственных средств»

.....

к.х.н. А.А. Фурлетову

(МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра
аналитической химии)

за цикл работ «Треугольные нанопластины серебра как аналитический реагент в спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения»

.....

СОДЕРЖАНИЕ

НАУЧНЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В 2022 г.....	7
<i>МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....</i>	7
<u>Методы определения.....</u>	7
Спектроскопические методы.....	7
<i>Рентгеновские методы.....</i>	8
<i>Атомно-эмиссионные методы, в том числе с ИСП.....</i>	13
<i>Атомно-абсорбционные методы.....</i>	20
<i>Спектрофотометрические методы.....</i>	21
<i>Методы колебательной спектроскопии.....</i>	25
<i>Другие спектроскопические методы.....</i>	28
<i>Общие вопросы спектроскопии. Приборы</i>	36
Масс-спектрометрические и родственные им методы	36
Хроматографические и родственные им методы.....	48
<i>Газовая хроматография.....</i>	48
<i>Высокоэффективная жидкостная (в том числе ионная) хроматография.....</i>	54
<i>Хромато-масс-спектрометрия.....</i>	59
<i>Тонкослойная хроматография.....</i>	71
<i>Капиллярный электрофорез.....</i>	72
<i>Другие хроматографические методы.....</i>	76
Электрохимические методы.....	77
<i>Потенциометрия. Ионоселективные электроды.....</i>	77
<i>Вольтамперометрия.....</i>	80
<i>Кулонометрия.....</i>	84
<i>Электрохимические сенсоры.....</i>	85
<i>Другие электрохимические методы. Приборы.....</i>	93
Биохимические методы.....	94
Элементный анализ органических соединений.....	110
<u>Методы разделения и концентрирования</u>	111
Общие вопросы пробоподготовки	111

Сорбционные методы.....	112
Экстракционные методы.....	122
Другие методы разделения и концентрирования.....	126
<u>Другие методы определения</u>	129
<u>Методы обнаружения и идентификации</u>	132
<i>СПОСОБЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ АНАЛИЗА И ОБРАБОТКИ ДАННЫХ. ОБЩИЕ ПОДХОДЫ К АНАЛИЗУ</i>	135
Анализ в потоке	135
Тест-методы и тест-средства анализа.....	139
Химические сенсоры (без электрохимических).....	141
Наноаналитика.....	149
Микрочипы. Микрофлюидика.....	158
Локальный анализ.....	159
Хемометрика. Математизация химического анализа	160
Метрология и стандартизация анализа	170
<i>ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ</i>	178
<i>ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ</i>	180
НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ СОВЕТА В 2022 г.	181
КНИГИ	215
Авторский указатель.....	217

МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Методы определения

Спектроскопические методы

1. *Рациональная схема химического анализа городских почв для экологического мониторинга.* Для оценки экологического состояния почвенного покрова и его изменений обычно несколько методов химического анализа объединяют в рациональные схемы. На основе критерия информативности составлена рациональная схема нескольких методов химического анализа и применена для экологического мониторинга почв г. Улан-Батор (Монголия). Рациональная схема включает экспрессные многоэлементные методы: атомно-эмиссионную спектрометрию с дуговым разрядом, пламенную атомно-эмиссионную спектрометрию и рентгенофлуоресцентный анализ. В соответствии со схемой в почвах определяют валовые содержания 33 макро- и микроэлементов и концентрации подвижных форм 30 элементов, экстрагированных аммонийно-ацетатным буфером.

Практическое значение. Аналитические данные, полученные с использованием рациональной схемы, предоставляют объем информации, необходимый для визуализации пространственного распределения валовых концентраций элементов и их подвижных форм в почвах города Улан-Батор и использования методов геостатистического моделирования с целью выявления районов с разной степенью антропогенного загрязнения.

Shabanova E. V., Vasil'eva I. E., Byambasuren T., Ganbaatar O., Khuukhenkhui B., & Khomutova M. Y. (2022). Rational Scheme of Chemical Analysis of Urban Soils for Ecological Monitoring // In Advances in Science, Technology and Innovation (pp. 207–209). https://doi.org/10.1007/978-3-030-72543-3_46.

Шабанова Е.В., д.ф.-м.н., shev@igc.irk.ru (Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, группа атомно-эмиссионных методов анализа и стандартных образцов, Иркутск).

Рентгеновские методы

1. В рамках создания газочувствительных материалов на основе Ga_2O_3 с низкой рабочей температурой разработан подход к определению легирующей добавки Si методом РФА ПВО. Подход включает измельчение образцов с помощью планетарной мельницы и приготовление суспензий с последующим определением аналитов на сапфировых подложках методом абсолютных содержаний (Si) и методом внешнего стандарта. На основании результатов определения кремния найдены условия получения воспроизводимого сенсорного отклика синтезированных материалов.

Для определения элементного состава пигментов на основе оксида двухвалентного кобальта, используемых в произведениях живописи, разработан подход к определению основных и примесных элементов методом РФА ПВО. Подход включает приготовление суспензий образцов в ДМФА и использование селена в качестве внутреннего стандарта. Результаты использованы для изучения связи соотношения присутствующих элементов с конкретным пигментом, а также для пополнения идентификационной базы и систематического изучения красок в реальных произведениях искусства.

Обосновано применение метода РФА ПВО для анализа новых биосовместимых материалов на основе гидроксиапатита. Получены результаты определения кальция, фосфора и церия в образцах биокерамики с применением в качестве внутренних стандартов меди и гадолиния.

Филатова Д.Г., к.х.н., dashafromhome@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория спектроскопических методов анализа).

2. Разработана методика экспрессного определения всех нормируемых компонентов в стартовых смесях, наиболее часто используемых в металлургическом производстве, методом рентгенофлуоресцентного анализа. Установлены оптимальные параметры рентгенофлуоресцентного волнодисперсионного спектрометра ZSX Primus IV (Rigaku», Япония), позволяющие проводить воспроизводимое определение SiO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO в стартовых смесях. Пробоподготовку осуществляли методом сплавления. В связи с отсутствием стандартных образцов стартовых смесей оценку воспроизводимости и правильности определения осуществляли с применением стандартных образцов, максимально близких по составу к

анализируемым пробам и производственным пробам, предварительно проанализированным по методикам, рекомендованным ГОСТ. Разработанная методика позволяет не только существенно сократить общую продолжительность анализа и снизить расход реагентов по сравнению с используемыми в настоящее время. Методика аттестована и включена в техрегламент металлургического предприятия.

Изучены условия рентгенофлуоресцентного анализа цинковых материалов, содержащих алюминий и магния (ЦАМ), а также покрытий на стальном прокате. Оценены способы пробоподготовки с помощью электрокорундовой шкурки и фрезеровки. Градуировочные графики в диапазонах: Mg (0,5-5,0%), Al (0,5-5,0%), Pb (0,0012-2,07%), Si (0,0005-0,12%), Cu (0,0006-5,95%), Mn (0,0004-0,00524) получены с применением стандартных образцов и производственных проб, проанализированных методом АЭС ИСП. Обработка градуировочной функции выполнена с помощью комбинаций программного обеспечения «Spectra Plus». Влияние сопутствующих элементов (Cu, Al, Fe, Ni) при определении Al, Mg, Pb, Si, Cu, Mn устранено с помощью математической обработки. Пределы обнаружения и количественного определения элементов составляют 1,5-19 ppm и 7-63 ppm. Правильность разработанной методики подтверждена оценкой результатов измерений по критерию Стьюдента с применением стандартных образцов.

Ермолаева Т.Н., д.х.н., профессор, etn@stu.lipetsk.ru (Липецкий государственный технический университет (ЛГТУ), кафедра химии; Новолипецкий металлургический комбинат (НЛМК)).

3. Для определения содержаний породообразующих элементов Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, K₂O, CaO, TiO₂, MnO и Fe₂O₃ в гомогенизированных сплавлением образцах почвы и следовых элементов Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, S, Cl, Br, Ba в порошковых прессованных образцах хвои сосны применен метод волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа. Расчет проводился способом внешних градуировок.

Метод рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением применен для определения следовых элементов V, Cr, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Y, Ba, Pb в образцах почв, приготовленных в виде суспензий, и Cr, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Pb образцах хвои сосны, подвергнутых кислотному разложению. Расчет проводился способом внутреннего стандарта.

Для образцов, собранных на территории, потенциально загрязненной выбросами алюминиевой промышленности, сравнение полученных результатов с региональным фоном показало значительное загрязнение в изучаемой области и эффективность используемого комплекса методик для экологического мониторинга.

Chubarov V., Cherkashina T., Maltsev A., Chuparina E., Amosova A., Prosekin S. Investigation of Soils and Pine Needles Using WDXRF and TXRF Techniques for Assessment of the Environmental Pollution of Shelekhov District, Eastern Siberia, by the Aluminum Industry and Heat Power Engineering // Agronomy. 2022. V. 12 (2). 454.

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

4. Разработана методика рентгенофлуоресцентного анализа для определения содержания Se и Mn в элементоорганических соединениях, синтезированных на основе природных соединений, выделенных из лиственницы сибирской. Цель исследований состояла в аналитическом контроле качества перспективных медицинских препаратов и определении металла (полуметалла), связанного с органическими молекулами, и отсутствия в соединениях посторонних химических элементов. Для калибровки спектрометра и контроля результатов РФА в отсутствие подходящих аттестованных стандартных образцов разработаны искусственные образцы, как смесь органических соединений дигидрокверцетина и арабиногалактана с солями марганца и селена. Измерения интенсивностей аналитических линий и рентгеновского фона выполнены на волновом спектрометре S4 Pioneer, Bruker, Германия. Результаты РФА ВД сравнили с данными РФА с полным внешним отражением. Статистическая обработка данных не выявила существенного различия между результатами двух методов.

Chuparina E.V., Maltsev A.S., Stolpovskaya E.V., Neverova N.A. Analytical control of Mn and Se in synthesized compounds, promising plant-derived medicines, by WDXRF and TXRF methods // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2022. V. 197. 106542. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106542>.

Чупарина Е.В., ichup@igc.irk.ru (Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, лаборатория рентгеновских методов анализа, Иркутск).

5. Предложен способ рентгенофлуоресцентного определения содержания бора в боратах лития, используемых для приготовления аморфных стекол для детектирования ионизирующего излучения. Применение рентгенофлуоресцентного метода для определения бора затруднительно из-за крайне низкого выхода рентгеновской флуоресценции бора (порядка 0.001) и, соответственно, слабого аналитического сигнала, а также из-за влияния качества поверхности, обусловленного поглощением излучения бора в микронном слое вещества. Измерения проводили на рентгеновском спектрометре S8 Tiger. Спектрометр оснащен синтетическим многослойным монохроматором (XS-C) с межплоскостным расстоянием $2d=120 \text{ \AA}$. Способ подготовки проб заключается в сплавлении боратов лития (7.5 г) с образцом горной породы (0.5 г) и формовании стеклянного диска. Стекла с гладкой поверхностью позволяют минимизировать влияние качества поверхности на аналитический сигнал. Погрешность определения бора составила 0.2 % мас. в диапазоне содержания бора от 21.7 %, мас. до 27.2 % мас. соответствующем диапазону содержания в боратах лития от метабората до трибората. Предлагаемый способ может быть рекомендован для оперативного контроля состава аморфных стекол, используемых для изготовления детекторов ионизирующего излучения.

Финкельштейн А.Л., Дергин А.А., Непомнящих А.И., Амосова А.А., Чубаров В.М. Рентгенофлуоресцентное определение содержания бора в стеклах боратов лития // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48 (1). С. 10-15.

Финкельштейн А.Л., д.т.н., зав. лабораторией, finkel@igc.irk.ru (Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, лаборатория рентгеновских методов анализа, Иркутск).

6. Усовершенствована методика прямого анализа руд с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра с полным внешним отражением (РФА ПВО). Для устранения влияния размера частиц на результаты анализа проб, приготовленных в виде суспензий, предложено использовать мокрое тонкое измельчение. Показано, что при измельчении 100 мг порошка руды в дистиллированной воде с добавлением циркониевых шаров диаметром 1 мм образуется однородная суспензия с мономодальным распределением частиц по размеру (90% частиц <6 мкм). Преимущества предлагаемой методики были продемонстрированы на примере определения S, Fe, Ni и Cu в сульфидных медно-никелевых рудах, содержащих различные соотношения сульфидных и силикатных минералов.

Pashkova G.V., Zhilicheva A.N., Chubarov V.M., Maltsev A.S., Ukhova N.N., Pellinen V.A., Sokolnikova J.V., Kirsanov D.O., Panchuk V.V., Marfin A.E. Improvement of suspension-assisted total reflection X-ray fluorescence analysis of ores using wet grinding and empirical calibrations. Spectrochimica Acta Part B. 2022. V.198. 106549.

Пашкова Г.В., к.х.н., pashkova.gv@yandex.ru (Институт земной коры СО РАН, Иркутск; Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск; Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии).

7. Исследована возможность применения рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) для определения цветных металлов в образцах титан-циркониевых песков южного участка Бешпагирского месторождения провели анализ проб в вариантах внешнего стандарта и фундаментальных параметров (МФП).

Показано, что в диапазонах определения Ti (0,1 – 0,6) % и Zr (0,001 – 0,2) % при реализации РФА в варианте МФП относительная погрешность определения составила менее 14 % для титана и менее 20 % для циркония, что согласуется с результатами РФА в варианте внешнего стандарта: пределы допускаемой погрешности (относительной) лежат в диапазонах для TiO₂ (4 – 14) %, для ZrO₂ (6 – 41) %, в зависимости от содержания аналитов в образце.

Куминова Я.В., Филичкина В.А., Филиппов М.Н., Козлов А.С. Рентгенофлуоресцентное определение титана, циркония и хрома в титан-циркониевых песках Бешпагирского месторождения. «Заводская лаборатория. Диагностика материалов». 2022. Том 88. № 1. С. 22-26. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-1-22-26.

Филичкина В.А., к.х.н., доцент, fil_vera@mail.ru (НИТУ МИСиС, Москва); Филиппов М.Н., д.ф.-м.н., профессор, mn@filippov.org.ru (ИОНХ РАН, Москва).

8. Исследовано влияние ряда химических показателей на миграционную способность цинка, меди, кадмия и свинца в системах субстрат – растение (пшеница). В качестве субстрата использованы дерновоподзолистая супесчаная почва; отходы деревообрабатывающего предприятия 4-го класса опасности (зола); почвосмеси с золой. Методами

РФС и ИВА исследованы матричное валовое содержание макро- и микроэлементов и их подвижных форм (метод ИВА). Агрохимический состав определяли по общепринятым аттестованным методикам измерений. Предпринята попытка установления подвижности ряда металлов-ксенобиотиков в ходе проведения динамического вегетационного эксперимента и влияния ряда факторов (рН, кислотность, анионный состав субстратов) на переход ионов металлов в различные части растений. Установлено, что загрязненность подвижными формами ТМ не превышает предельно допустимых концентраций.

Трубачева Л.В., к.х.н., trub1@mail.ru; Олесова С.А. (Удмуртский государственный университет, кафедра фундаментальной и прикладной химии, Ижевск).

Атомно-эмиссионные методы, в том числе с ИСП

1. Предложена схема прямого (без минерализации) анализа жидких проб с органической основой методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии по способу сухого остатка. Показано, что оптимальное количество спектрального буфера (водный раствор NaCl) и силы тока обеспечивают высокий аналитический сигнал и нивелируют влияние матрицы, что позволяет использовать водные стандартные растворы солей элементов для построения градуировочных зависимостей. Пределы обнаружения элементов находятся на уровне мкг/л. Схема пригодна для прямого анализа слюны, сыворотки крови, сухого вина. Для вязких органических жидкостей (медицинского и промышленного клеев, полимерного флокулянта) предложена упрощенная схема кислотной минерализации проб непосредственно на электроде.

Савинов С.С., Зверьков Н.А., Дробышев А.И. // Журнал прикладной спектроскопии. 2022, т. 89, № 6, с. 755-761

Savinov S.S., Drobyshev A.I. // Journal of analytical chemistry. 2022, v. 77, is. 3, p. 328-333 (Савинов С.С., Дробышев А.И. // Журнал аналитической химии. 2022, т. 77, № 3, с. 248-254)

Савинов С.С., Титова А.Д., Зверьков Н.А., Дробышев А.И. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022, т. 88, № 1 (II), с. 63-68

Савинов С.С., к.х.н., s.s.savinov@spbu.ru (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра аналитической химии).

2. *Использование электротермического испарения для прямого ДДП-АЭС анализа высокочистого цинка.* Полупроводники на основе цинка перспективны для применения в таких областях, как инновационная электроника и фотовольтаика. Развитие технологий синтеза перспективных полупроводниковых материалов и методов глубокой очистки их прекурсоров требует разработки высокоинформативных многоэлементных методик анализа цинка и его соединений. Методы ИСП-МС ИСП-АЭС - наиболее распространенные методы определения микропримесей в различных объектах. Стандартный способ ввода проб в ИСП это пневматическое распыление. Этот способ требует растворения и значительного (до 100 для ИСП-АЭС и 1000 для ИСП-МС) разбавления образцов, что приводит к увеличению вероятности загрязнения образцов, увеличению вклада контрольного опыта и ухудшению ПО аналитов. Перспективным методом КХА является атомно-эмиссионная спектрометрия с возбуждением излучения в двухструйной дуговой плазме (ДДП-АЭС). Стандартный способ пробоподготовки для ДДП-АЭС анализа - измельчение твердых проб и смешивание с графитовым порошком (ГП) с последующим вдуванием порошковой смеси в ДДП потоком аргона. Наш опыт показал, что электротермическое испарение (ЭТИ) с использованием стандартной графитовой печи для ЭТА-ААС - высокоэффективный способ введения проб в плазменные источники. К преимуществам ЭТИ можно отнести возможность прямого анализа твердых проб, что позволяет избежать разбавления пробы, значительно упростить пробоподготовку, уменьшить вероятность загрязнения и в результате улучшить ПО аналитов. (*Kuptsov A.V., Medvedev N.S., Lundovskaya O.V., Saprykin A.I., Labusov V.A. // J. Anal. At. Spectrom. 2021. V. 36. P. 2669-2674*). Разработана методика прямого анализа твердых проб чистого цинка методом ЭТИ-ДДП-АЭС. Изучено поступление основы пробы (цинк) и аналитов в ДДП при различных температурных программах ЭТИ. Установлено, что оптимальная температура стадии пиролиза (испарения основы пробы) составляет 910°C. Изучение испарения аналитов на стадии пиролиза показало, что частичные или полные потери наблюдаются для Ag, As, Au, B, Bi, Co, Cr, Ga, Hg, Mg, Mn, P, Pb, Sb и Se. Такие элементы, как: Al, Ba, Be, Ca, Fe, Ni, Re, Sn, Sr поступают в ДДП

только во время стадии испарения аналитов при 2400°C. Аналитические сигналы тугоплавких или карбидообразующих элементов (Ce, Dy, Er, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Nb, Nd, Pr, Sc, Si, Sm, Ta, Tb, Ti, Tm, V, W, Zr, Y, Yb) при указанных температурах не были зарегистрированы. Очевидно, что на стадии пиролиза происходят потери большого числа аналитов, поэтому для анализа цинка эта стадия была исключена, в результате сигналы аналитов снизились не более чем на 20%. Это объясняется тем, более высокая мощность ДДП по сравнению с ИСП позволяет снизить влияние основы пробы на параметры плазмы и процессы атомизации и возбуждения аналитов. Таким образом, метод ЭТИ-ДДП-АЭС обеспечивает возможность одновременного определения в образцах высокочистого цинка до 17 элементов: Ag, Al, Au, B, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Fe, Ga, Mg, Mn, Ni, Re, Sn и Sr с ПО от $n \cdot 10^{-9}$ до $n \cdot 10^{-5}$ % мас. Проверка правильности предложенной методики подтверждена способом «введено-найдено» и сравнением результатов, полученных независимыми методами количественного химического анализа.

Сапрыкин А.И., д.т.н., профессор saprykin@niic.nsc.ru (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Аналитическая лаборатория, Новосибирск).

3. Рассмотрена возможность разделения неорганических и органических форм нахождения олова, изучены особенности определения суммарного содержания оловоорганических соединений (ООС) в водах с различной соленостью методами ИСП-спектрометрии с генерацией гидридов. Изучены различные подходы по разделению химических форм олова жидкость-жидкостной экстракцией различными растворителями, а также осаждением фторидами, иодидами, водными растворами аммиака и хлорида железа (III) при концентрациях аналита на уровне ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения. Разделение химических форм олова за счет извлечения ООС жидкость-жидкостной экстракцией оказалось неэффективным из-за неполной экстракции аналитов и извлечения до 15 % неорганической формы олова в органическую фазу. Осаждение неорганических и органических форм олова с использованием фторидов, иодидов, аммиака и хлоридом железа (III) также оказалось неэффективным, по-видимому, это связано с низким уровнем содержаний аналитов, при которых их количественное осаждение затруднительно. В условиях высокого уровня минерализации морских вод обеспечение конкурирующей реакции

изменения хлоридного окружения ООС на фторидный или иодидный также маловероятен. Разделение химических форм олова достигается с использованием твердофазной сорбции. Силикагелевый сорбент Диапак С18 в оптимизированных условиях селективно извлекает органическую форму олова из вод с различной соленостью. Оптимизированные условия разделения химических форм олова позволили разработать методику определения суммарного содержания ООС в природных водах с различной соленостью по разнице суммарного содержания аналита и неорганической формы олова. Для определения суммарного содержания аналита проводили СВЧ-минерализацию образца воды, концентрацию неорганической формы олова устанавливали после его твердофазного отделения от оловоорганических соединений. Нижние границы определяемых концентраций аналита составили 0.03 и 0.05 мкг/дм³ для методов ИСП-МС и ИСП-АЭС, соответственно, что позволяет отдельно определять ООС при проведении экоаналитического мониторинга на уровне ниже ПДК.

Темердашев З.А., Абакумов П.Г., Абакумова Д.Д. ИСП-спектрометрическое определение суммарного содержания олова в водах Азовского и Черного морей // Аналитика и контроль. 2022 Т. 26. № 1. С. 64-74.

Темердашев З.А., Абакумов П.Г., Абакумова Д.Д. ИСП-спектрометрическое определение суммарного содержания олова в водах Азовского и Черного морей с использованием техники генерации гидридов // Аналитика и контроль. 2022. Т. 26. № 2. С. 119-133.

Темердашев З.А., Абакумов П.Г., Абакумова Д.Д. Разделение форм нахождения олова и определение суммарного содержания оловоорганических соединений в природных водах различной солености // Аналитика и контроль. 2022. Т. 26. № 3. С. 178-192.

Темердашев З.А., д.х.н., профессор, Temza@kubsu.ru (Кубанский государственный университет, кафедра аналитической химии, Краснодар).

4. Применимость многомерных градуировок в атомно-эмиссионной спектрометрии с дуговым разрядом. Последние достижения в области инструментальной аналитической химии связаны с разработкой приборов, регистрирующих множество аналитических сигналов и использующих разнообразные способы обработки информации, что, в свою очередь, требует использования прогрессивных математических приёмов для обработки большого объёма получаемых данных. Наибольший интерес многомерные

подходы представляют для наук о Земле и жизни, т.к. большинство исследований основано на измерении химического состава сложных природных органоминеральных веществ и характеристики их составов, от которых напрямую зависят их свойства. Природные объекты по своему происхождению многомерны, поэтому традиционно для их изучения и аналитического контроля привлекают несколько методов анализа и одномерные приёмы обработки, чтобы достичь требуемой точности результатов.

Новые данные. Рассмотрено применение специальных математических приёмов обработки аналитических сигналов в эмиссионных спектрах при одновременном анализе разнотипных порошковых геологических проб. Выполнено сравнение результатов, полученных по двум методикам прямого атомно-эмиссионного определения массовых долей: (1) F и (2) Li, P, B, Mn, Ni, Co, V, Cr, W, Mo, Sn, Ga, Pb, Cu, Zn, Ag, Sb, As, Tl, Ge, Bi и Cd (22 элемента) в порошковых пробах горных пород, рыхлых отложений, донных осадков, почв, золы энергетических углей, золотосеребряных руд и продуктов их переработки, использующих способ вдувания-просыпки проб в плазму. Результаты получены при классической МНК-градуировке (коммерческая программа "Атом") и вариантах многомерной градуировки (матричным-МНК и ПЛС – проекций на латентные структуры). Использование многомерных градуировок повышает точность результатов за счет учета матричных влияний и спектральных наложений.

Практическое значение. При работе с пробами неизвестного состава предпочтительней работать по единой многомерной градуировке, построенной по разнотипным СО горных пород, руд, золе углей, почв, речных, озерных и терригенных осадков. Диапазоны определяемых содержаний и точность результатов вычисленных с помощью многомерных градуировок, которые учитывают возможное спектральное и матричное влияние в образцах, выше. Однако для многомерного способа градуирования при анализе образцов неизвестного состава требуется обучающая выборка СО, в которой охвачен наиболее широкий диапазон объектов и вариации содержаний макро-, микро- и следовых элементов, что не для всех элементов и в разнообразных средах возможно реализовать. Таким образом, многомерное градуирование добавляет трудностей при создании обучающей выборки, но повышает точность результатов анализа без дополнительной классификации стандартных образцов и проб по типам.

Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Применимость многомерных градуировок в атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом //

Развитие дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии в фокусе анализа твердых геологических образцов. Эволюция метода дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) неразрывно связана с фундаментальными научными открытиями, сделанными в 19-20 вв., и отражает смену научных парадигм в конкретной области естествознания – аналитической химии. Развитие метода АЭС происходило на основе теоретического осмысления и обобщения данных одновременно с совершенствованием спектрального оборудования и методических приемов определения элементного и вещественного состава твердых геологических образцов в целях повышения точности результатов анализа: от качественных к полуколичественным и количественным. Современное оборудование для прямых методик АЭС с дуговым разрядом обеспечивает минимальные погрешности измерения спектральной интенсивности за счет высокой стабильности источников возбуждения спектров атомов и молекул, применения светосильных полихроматоров и экспрессной цифровой записи огромного количества спектральных данных многоканальными детекторами излучения. Однако в коммерческое программное обеспечение спектрометров ориентировано на предложенные в 30-х годах прошлого века способы ручной обработки спектров, ограничивая возможности повышения качества анализа.

Оригинальность разработанной концепции компьютерной интерпретации больших массивов спектральных данных, полученных по прямым методикам АЭС с дуговым разрядом, заключается в применении многомерных моделей градуировки и метода обратного распространения ошибки для выбора наилучших вариантов обучения при выполнении элементного анализа.

Практическое значение. Создан прототип компьютерной технологии обработки спектров – Интегрированный программный продукт «Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров». Показано, что использование информационных моделей компьютерной интерпретации спектров, полученных прямыми многоэлементными методиками дуговой АЭС анализа геологических образцов по способу вдувания-просыпки, обеспечивает получение количественных результатов анализа III категории точности за счет более полного учета спектральных помех и матричных влияний по сравнению с традиционными приемами обработки.

Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Этапы развития дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии в приложении к анализу твердых геологических образцов // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 4. С. 280–295. <https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.4.007>

Шабанова Е.В., д.ф.-м.н., shev@igc.irk.ru; Васильева И.Е. . д.х.н., vasira@igc.irk.ru; (Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Группа атомно-эмиссионных методов анализа и стандартных образцов, Иркутск).

5. Изучены условия экспрессного определения элементов, образующих неметаллические включения в марганцовистых сталях, на атомно-эмиссионном спектрометре ARL iSpark 8860 фирмы «Thermo Fisher Scientific» (США) с искровым возбуждением спектра и программной опцией Spark-DAT для анализа и идентификации неметаллических включений. Получены уравнения градуировочных функций (коэффициенты корреляции 0.993-0.999), установлены пределы обнаружения и количественного определения Mn, Si, Ca, Al, S. Статистически подтверждена высокая прецизионность измерения концентрации элементов, входящих в состав включений типов: Al₂O₃, Al₂O₃-CaO-MgO, Al₂O₃-MgO, Al₂O₃-MnS, Al₂O₃-MnS-CaS, Al₂O₃-MnS-MgO, CaS, MnS. С применением теста Стьюдента показано отсутствие систематической погрешности в результатах определения Mn, Si, Ca, Al (общего и растворенного), образующих неметаллические включения.

Разработана методика определения Fe(общ.), SiO₂, P, V₂O₅, TiO₂, Cr₂O₃, Ni, Cu, Zn в железорудном сырье - окатышах, железорудном агломерате, аспирационной пыли и шлаковой составляющей скрапа методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с использованием микроволновой пробоподготовки. Предложен состав кислотной смеси для полного переведения компонентов пробы в раствор, а также параметры микроволнового разложения, исключающие разгерметизацию автоклава и потерю элементов пробы, образующих летучие соединения. Оценена правильность определения нормируемых элементов по разработанной методике с применением государственных стандартных образцов, близких по составу анализируемому материалу, и с сопоставлением с данными, полученными по методике ГОСТ.

Ермолаева Т.Н., д.х.н., профессор, etn@stu.lipetsk.ru (Липецкий государственный технический университет, кафедра химии; Новолипецкий металлургический комбинат (НЛМК)).

6. Разработан и освоен в производстве спектрометр с аргоновой индуктивно связанной плазмой «Гранд-ИСП». Спектральный диапазон 160-900 нм. Способы наблюдения плазмы: аксиальный (осевой), радиальный (боковой).

Пелипасов О.В., relipasov@vmk.ru (Институт автоматике и электротехники СО РАН, лаборатория оптических информационных систем; ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск).

Атомно–абсорбционные методы

1. Установлены условия определения Cu и Mn в пробах морской воды методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии высокого разрешения с источником сплошного спектра, обеспечивающие совпадение чувствительности измерений при дозировании проб и стандартных растворов аналитов. Показано, что в варианте метода ЭТААС высокого разрешения возможно определение Cu и Mn в неразбавленных пробах морской воды без использования химических модификаторов, а в варианте низкого разрешения с линейчатыми источниками излучения определение возможно только при двукратном разбавлении проб. Предложенная схема анализа апробирована на образцах воды из Охотского моря по методу «введено-найдено».

Burylin M. Y., Kopeyko E. S., Bauer V. A. Determination of Cu and Mn in Seawater by High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry //Analytical Letters. – 2022. – Vol. 55. – №. 10. – P. 1663-1671.

Бурылин М.Ю., д.х.н., профессор, burylin@chem.kubsu.ru; (Кубанский государственный университет, кафедра аналитической химии, Краснодар).

2. *Определение химических форм ртути в твердых природных образцах.*

Мониторинг ртути в природных и техногенных средах необходим для изучения процессов ее трансформации и транспорта. Среди химических форм ртути особый интерес представляют ртутьорганические соединения, характеризующиеся высокой токсичностью. Существует проблема анализа твердых веществ, содержащих ртуть, так как определение химических форм обычно связано с необходимостью переведения пробы в раствор, что может приводить к трансформации исходных аналитов. Потому прямой анализа твердых образцов, сочетающий термическое испарение (ТИ) с последующим ЭТА-ААС детектированием является весьма перспективным.

Изучение процессов ТИ индивидуальных соединений ртути и их смесей проводили с помощью анализатора ртути РА-915+. Конструкция РА-915+ была модифицирована таким образом, чтобы обеспечить наиболее полное разделение таких форм ртути как HgCl_2 , CH_3Hg^+ , HgS и HgSO_4 , для чего секции испарения аналитов и атомизации были разделены. Процесс испарения проводили при различных скоростях нагрева и потока газаносителя (аргона), температуру в камере испарения контролировали при помощи термопары. Для изучения поведения исследуемых соединений в процессе термического воздействия была использована информация, полученная с применением термогравиметрического анализа. Показано, что применение термогравиметрического анализа для получения информации о поведении аналитов при термическом воздействии позволяет судить о наличии процессов трансформации исходных соединений, например, хлорид монометилртути трансформируется с образованием элементарной ртути, а хлорид ртути (II) возгоняется. Предложен алгоритм нагрева, обеспечивающий разделение смеси CH_3HgCl , HgSO_4 , HgS и HgCl_2 .

Сапрыкин А.И., д.т.н., профессор, saprykin@niic.nsc.ru (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Аналитическая лаборатория, Новосибирск).

Спектрофотометрические методы

1. Сделан обзор публикаций по применению обращенных многомерных градуировок для спектрометрического определения суммарного содержания (c_Σ) однотипных веществ в неразделенных смесях. Эти градуировки представляют c_Σ в виде суммы обобщенных сигналов, измеренных при разных длинах волн и домноженных на соответствующие регрессионные коэффициенты (k_j). Значения k_j находят с помощью хемометрических

алгоритмов, исходя из спектров поглощения смесей известного состава, входящих в обучающую выборку. Показано, что при аддитивном светопоглощении исследуемых смесей такой способ группового анализа дает довольно точные результаты. Возможность определять этим способом суммарные содержания аналитов, имеющих неаддитивное поглощение, не очевидна и не изучена. Цель данного исследования – проверка этой возможности.

В качестве модельных объектов использовали смеси комплексных соединений Cu, Co, Ni, Zn и Pb с фотометрическим реагентом 4-(2-пиридилазо)резорцином (ПАР). Водные растворы этих комплексов при pH 10 имеют довольно близкие спектры поглощения с максимумами в области 490–530 нм. Установлено, что в спектрах поглощения многих растворов, содержащих ионы указанных металлов и избыток ПАР, наблюдаются статистически значимые (до 30 отн.%) положительные отклонения от аддитивности. Для построения обращенной градуировки использовали 14 смесей с известным суммарным содержанием металлов (c_{Σ} от 8 до 25 мкмоль/л), светопоглощение измеряли при шести длинах волн. МНК-оценки регрессионных коэффициентов находили с помощью программы Microsoft Excel. По полученной градуировке рассчитывали значения c_{Σ} для смесей из тест-выборок. Относительные погрешности определения c_{Σ} не превышали 8 отн. % при $s_r < 4\%$, причем систематические погрешности оказались статистически незначимы. Дальнейшее увеличение числа АДВ и объема обучающей выборки не приводило к существенному снижению погрешностей.

Таким образом, установлено, что обращенные градуировки применимы для определения суммарного содержания однотипных веществ не только при аддитивном, но и при неаддитивном светопоглощении аналитов.

ЖАХ. 2022. Т.77, № 11. С.1022-1029.

Власова И.В., д.х.н., vlaso-iri@yandex.ru (Омский государственный университет, кафедра аналитической химии).

2. Предложен способ спектрофотометрического определения фенилаланина в водных растворах произвольной кислотности. Показано, что при варьировании кислотности среды аналитический сигнал и результаты определения фенилаланина значительно различаются вследствие нахождения аминокислоты в различных ионных формах, отличающихся величиной молярного коэффициента поглощения. Обоснован выбор аналитической

формы аминокислоты в виде аниона для проведения спектрофотометрического анализа с максимальной чувствительностью и точностью. Установлено, что максимальная чувствительность определения фенилаланина падает в ряду $\epsilon(\text{Phe}^-) > \epsilon(\text{Phe}^+) > \epsilon(\text{Phe}^\pm)$ на 20%. Приведены регрессионные уравнения, позволяющие осуществить выбор аналитической длины волны при любой произвольной величине рН раствора.

Васильева В.И., д.х.н., профессор, viv155@mail.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

3. Изучены аналитические возможности полиакрилонитрильных волокнистых материалов, наполненных анионообменником, для концентрирования и определения органических кислот тест-методом или спектрометрией диффузного отражения. Разработаны методики сорбционно-спектрометрического определения салициловой, малоновой и аскорбиновой кислот.

Дедкова В.П., к.х.н., Dedva@yandex.ru; Швоева О.П., (Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, лаборатория инструментальных методов и органических реагентов, Москва).

4. Изучены возможности использования аналитических систем на основе треугольных нанопластинок серебра для спектрофотометрического определения восстановителей.

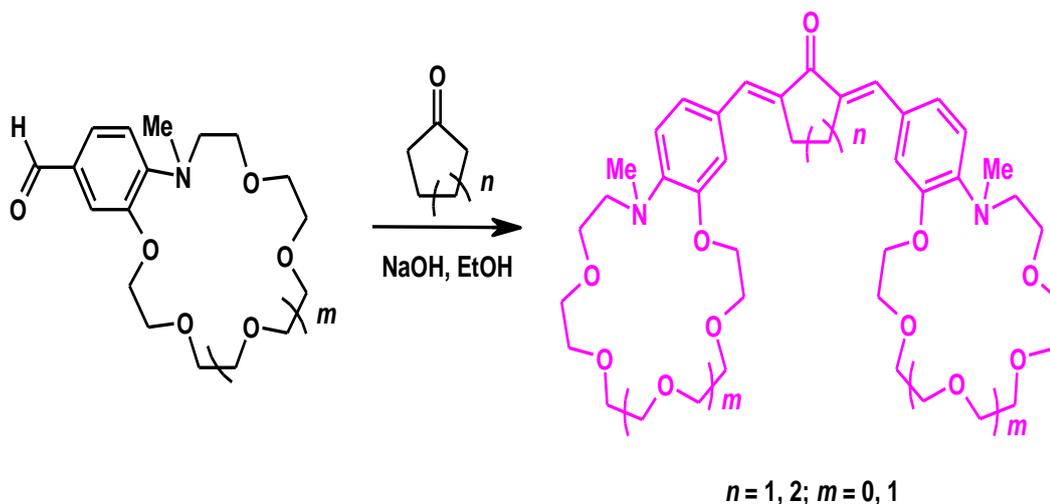
Изучено взаимодействие между треугольными нанопластинками серебра (ТНП) и биофлавоноидами в присутствии ионов серебра(I). **(Полный текст см. в разделе «Наноаналитика»)**

Фурлетов А.А., к.х.н., aleksei_furletov@mail.ru, Апяри В.В., д.х.н., apyari@mail.ru; Дмитриенко С.Г., д.х.н., профессор, dmitrienko@analyt.chem.msu.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования).

5. Разработан синтез симметричных бисазакраунсодержащих кросс-сопряженных диенонов с хорошими выходами (до 76%). Способ получения основан на конденсации активированных в циклоалканах □-метиленовых

групп с карбонильными группами двух формильных производных *N*-метилбензоазакраун-эфиров с образованием двух двойных углерод-углеродных связей. Обнаружена выраженная способность полученных диенонов к связыванию катионов щелочных, щелочноземельных металлов и аммония, характеризующаяся существенными изменениями в спектрах поглощения и испускания и делающая их перспективными в качестве оптических молекулярных сенсоров для аналитического применения.

Патент РФ № 2781790. Бюл. № 29, 2022



Громов С.П., чл.-корр РАН, gromov@photonics.ru; Дмитриева С.Н., к.х.н., Dmitrieva@photonics.ru (Центр Фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, лаборатория синтеза и супрамолекулярной химии фотоактивных соединений).

6. Разработан и освоен в производстве коммутатор оптический 2x8 и спектрофотометрическая система на его основе, которая дополнительно содержит спектрометр «Колибри-2»

(https://www.vmk.ru/product/spektrometry/kolibri-2_-_malogabaritnyy_mnogokanalnyy_spektrome.html), источник излучения и 8 проточных кювет, соединённых с коммутатором с помощью волоконно-оптических кабелей. Система регистрирует спектры поглощения жидкости в кюветах путём их последовательного подключения к источнику излучения и спектрометру. Система предназначена для контроля содержания элементов/молекул в 8-ми точках химического реактора.

Лабусов В.А., д.т.н., labusov@vmk.iae.nsk.su (Институт автоматики и электрометрии СО РАН, лаборатория оптических информационных систем; ООО «ВМК-Оптоэлектроника». Новосибирск).

Методы колебательной спектроскопии

1. Разработана масштабируемая методика синтеза ГКР (гигантского комбинационного рассеивания)-сенсорных субстратов с использованием новой плазмонной структуры на основе пленки хитозана, наночастиц серебра и оксида графена (ГО). **(Полный текст см. в разделе «Наноаналитика»).**

Капитанова О.О., к.х.н., olesya.kapitanova@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория биоаналитических методов и оптических сенсорных систем).

2. Предложен новый подход к молекулярной иммобилизации и резонансному комбинационному усилению сигнала соединений с помощью комплексов-усилителей (Molecular Immobilization and Resonant Raman Amplification by Complex-Loaded Enhancers, MIRRACLE) на модифицированных хитозаном ГКР-активных металлических наноструктурированных субстратах.

Подход к молекулярной иммобилизации и резонансному комбинационному усилению сигнала соединений с помощью комплексов-усилителей (Molecular Immobilization and Resonant Raman Amplification by Complex-Loaded Enhancers, MIRRACLE) апробирован на ГКР-активных металлических наноструктурированных субстратах, модифицированных Ag-хитозан-медь(II), для чувствительного и быстрого определения катехоламинов (КА). **(Полный текст см. в разделе «Наноаналитика»).**

Веселова И.А., д.х.н., irina.veselova@mail.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория биоаналитических методов и оптических сенсорных систем).

3. Методом экстракции из кокосовой пыли (отхода переработки кокосового волокна) выделены водорастворимые компоненты. С применением качественного химического анализа и ИК-Фурье

спектроскопии установлено наличие флавоноидов, таннинов, полифенолов, сапонинов, алкалоидов, флобатаннинов и антрахинонов в составе экстракта. Проведенное квантово-химическое моделирование структур катехина и апигенина, как основных компонентов экстракта, позволяет предполагать наличие ингибирующего действия по отношению к коррозии, в том числе стальной арматуры в бетоне в присутствии хлоридов

Као Ньят Линь, к.х.н. (Совместный Российско-Вьетнамский тропический научно-исследовательский и технологический центр, Приморское отделение); Зяблов А.Н., д.х.н., доцент, alex-n-z@yandex.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

4. Методами квантовой химии (RHF/6-311G) исследованы колебательные ИК спектры ($1800-1000\text{ см}^{-1}$) дисахаридных субъединиц гепарина и сверхсульфатированного дисахарид хондроитинсульфата. Сравнение теоретического и экспериментального ИК-спектра гепарина показала хорошую сопоставимость результатов. Показано, что геометрические параметры и характеристики ИК-спектра дисахаридов гепарина зависят от характера замещения: N-сульфатирование не влияет на конформацию β -гликозидной связи, в то время как O-сульфатирование оказывает заметное влияние на конформацию β -гликозидной связи. Многофакторный анализ рассчитанных ИК-спектров позволил получить дополнительную информацию о взаимосвязи между структурой и характеристиками ИК спектров дисахаридов гепарина. Таким образом, теоретические ИК-спектральные профили в сочетании с соответствующим многомерным моделированием могут быть использованы для оценки дисахаридного состава нативного гепарина, что может облегчить его аутентификацию.

Monakhova, Y. B., Soboleva, P. M., Fedotova, E. S., Musina, K. T., & Burmistrova, N. A. (2022). Quantum chemical calculations of IR spectra of heparin disaccharide subunits. Computational and Theoretical Chemistry, 1217, 113891. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113891> (Q1, IF = 1.926)

Бурмистрова Н.А., д.х.н., naburmistrova@mail.ru (Саратовский национальный исследовательский государственный университет, кафедра общей и неорганической химии).

5. В рамках реализации проекта «Автоматизированная система управления агробизнесом» проведен литературный поиск по способам, технологиям, приборам определения качественных показателей молока; на основании поиска сделан обзор публикаций, отчет сдан Заказчику.

Приведенный в отчете анализ методов и средств измерения показателей качества и безопасности молока и молочной продукции показал, что их развитие идет в направлении сокращения времени анализа, повышения точности измерения и количества одновременно измеряемых показателей (компонентов), для чего используются встроенные и обновляемые калибровки. Одним из эффективных методов инструментального анализа является спектроскопия в ближней инфракрасной области (БИК спектрометрия), позволяющая получать информацию о компонентах, содержащихся в сельскохозяйственной продукции, в течение минуты без сложной пробоподготовки, что особенно важно при контроле качества в условиях производства.

Для многокомпонентного анализа качества молока и молочной продукции широкое распространение получили различные разновидности инфракрасных отечественных и зарубежных анализаторов. К наиболее известным моделям в настоящее время относятся ИК-анализаторы Милкоскан (Дания), МРА Bruker (Германия), «Milky Lab» и «Speedy Lab» (Италия) «Лактан 1-4М» исп. 700S (Россия) и др. Приборы позволяют измерить без использования химических реактивов содержание массовой доли жира, белка, СОМО, плотности, добавленной воды и точку замерзания в пробе молока всего за 15 секунд. Кроме базовых органических веществ, инфракрасная спектрометрия позволяет детектировать в молоке важнейшие минеральные/неорганические вещества, в частности, соединения кальция, фосфаты, цитраты.

Основное отличие приборов производства разных фирм – программное обеспечение. От его качества во многом зависит технический уровень самого прибора, в том числе точность результатов определения количества того или иного компонента. В большинстве приборов программное обеспечение основано на реализации метода ПЛС.

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

6. Методами ИК-Фурье спектроскопии пропускания и диффузионного отражения изучены закономерности процессов термодеструкции углеводных аминоконъюгатов – производных низкоосновных ариламинов. Данная

проблема имеет как теоретическое значение, поскольку поведение подобных субстратов в условиях повышенных температур (150⁰С) практически не изучено, так и практическую значимость: продукты термokonверсии сахаров и их производных перспективны в качестве углерод-насыщенных материалов. Применение метода матричной изоляции (КВr-матрица) позволило выделить и исследовать отдельные фракции продуктов деструкции. Сделаны предположения относительно механизмов формирования структуры продуктов разных фракций, подтвержденные данными молекулярной спектроскопии. Предполагается, что трансформации на начальном этапе подвергается ациклическая форма аминоконъюгата – основание Шиффа, образующиеся продукты вступают в реакции линейной конденсации, формируя этанол-растворимую фракцию, а также гетероциклизации, давая замещенные циклы фуранового ряда, которые в дальнейшем образуют полимерную структуру продуктов этанол-нерастворимой фракции.

Черепанов И.С., к.х.н., cherchem@mail.ru; Белков А.А. (Удмуртский государственный университет, Кафедра фундаментальной и прикладной химии).

Другие спектроскопические методы

1. Природное органическое вещество (ПОВ) — продукт распада растительных и животных тканей, имеет ключевое значение, вместе с биотой, в глобальном цикле углерода. Вместе с тем это сложная гетерогенная гетерофазная система, конгломерат высокомолекулярных, низкомолекулярных соединений и коллоидных частиц. Анализ таких смесей представляет сложную задачу, и одним из подходов к ее решению являются различные методы фракционирования, в том числе различные варианты мембранной фильтрации. Разрабатывается метод разделения водорастворимого природного почвенного органического вещества с помощью каскадного мембранного фракционирования с использованием аналитических трековых мембран. Показана возможность фракционирования ПОВ в широком диапазоне размеров частиц от 0.01 до 10 мкм с помощью мембранной фильтрации.

Предложена методология каскадного мембранного фракционирования ПОВ с помощью полиэтилентерефталатных и поликарбонатных аналитических трековых мембран. Показана возможность анализа узких

фракций с помощью ИСП-АЭС с прямым распылением без разложения, что ранее для подобных систем практически не применялось. Тенденции изменения концентраций элементов при переходе от больших частиц к меньшим воспроизводятся вне зависимости от материала мембраны.

Показана возможность применения ИК-спектроскопии для анализа полученных фракций почвенного органического вещества с высушиванием на поверхности НПВО-кристалла. Проведено отнесение полос поглощения с функциональными группами соединений, содержащихся в черноземе. Условия измерения высушенных фракций при помощи ИК-НПВО-спектроскопии не приводят к получению воспроизводимых спектров, что пока не позволяет использовать этот метод для характеристики эффективности разделения почвенного органического вещества.

Показана принципиальная возможность анализа фракций как растворенного, так и взвешенного ПОВ с помощью флуоресцентной спектрометрии. Все фракции содержат интенсивно флуоресцирующие органические компоненты, в частности гуминоподобные и тирозиноподобные соединения, при этом соотношения этих групп соединений, полученные с помощью объемного интегрирования флуоресцентных матриц фракций, воспроизводимо различаются от фракции к фракции.

Волков Д.С., dmsvolkov@gmail.com, Овсеенко С.Т. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория спектроскопических методов анализа).

2. Предложена полуавтоматическая методика диффузионной диализной очистки для получения незагрязненных водных дисперсий оксида графена (ГО). Процесс очистки интегрирован с аналитической обработкой сигналов для управления степенью очистки в режиме онлайн по нескольким каналам: окислительно-восстановительный потенциал, электропроводность и светопоглощение. Подход уменьшает количество реагентов для химической обработки во время диализа. Общее содержание переходных металлов (Mn и Ti) снижено до уровня субнанограммовых. Очищенные водные образцы ГО обладают хорошей стабильностью (около года) с электрокинетическим потенциалом – 40 мВ и размером агрегатов ниже 1 мкм. Очищенные образцы ГО показали антиоксидантные свойства (повышение до пяти раз по сравнению с исходными образцами по данным хемилюминесцентной

спектрометрии при помощи супероксид-радикала (O_2^-), генерируемого *in situ* из ксантина и ксантиноксидазы с помощью люцигенина) и значительно сниженную пероксидазную активность (оценено при помощи системы H_2O_2 -L-012).

Проскурнин М.А., д.х.н., профессор РАН, proskurnin@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория спектральных методов анализа).

3. Предложен ЯМР спектрометрический метод для количественного определения чистоты гепарина. Для количественного определения была разработана двухэтапная процедура с использованием эталонного образца гепарина (USP) для калибровки и бензойной кислоты в качестве внутреннего стандарта. Методику использовали для анализа 20 аутентичных образцов гепариноидов свиней с содержанием гепарина от 4,25 до 64,4 мас.%. Также было определено содержание ионов (натрий, кальций, ацетат и хлорид) с помощью ^{23}Na , ^{35}Cl , 1H ЯМР. Обнаружена линейная зависимость между антикоагулянтной активностью и содержанием гепарина для тринадцати образцов гепариноидов. Эксперимент ЯМР диффузного порядка (DOSY) можно использовать для качественного анализа специфических гликозаминогликанов (ГАГ) в гепариноидах и, возможно, для количественного прогнозирования молекулярной массы ГАГ. Таким образом, ЯМР-спектрометрия представляет собой уникальный аналитический метод для одновременного количественного контроля органического и неорганического состава, а также для оценки других физических параметров (молекулярная масса, животное происхождение и активность) образцов неочищенного гепарина.

Monakhova, Yulia; Diehl, Bernd W.K. Nuclear magnetic resonance spectroscopy as an elegant tool for a complete quality control of crude heparin material Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 219 (2022), Article number: 114915.

Монахова Ю.Б., д.х.н., профессор, Yul-monakhova@mail.ru; (Саратовский национальный исследовательский государственный университет, Институт химии, кафедра общей и неорганической химии).

4. Предложен способ отдельного и суммарного определения α - и β -нафтолов с предварительным их мицеллярно-экстракционным концентрированием неионными ПАВ и применением цифровой цветометрии на уровне ПДК с погрешностью, не превышающей 10%. **(Полный текст см. в разделе «Наноаналитика»).**

Доронин С.Ю., д.х.н.. doroninsu@mail.ru (Саратовский национальный исследовательский государственный университет, кафедра аналитической химии и химической экологии).

5. Предложен новый подход к повышению чувствительности флуориметрического определения офлоксацина и левофлоксацина, основанный на усилении флуоресценции фторхинолонов в результате комплексообразования с ионами Y^{3+} в присутствии модифицированных мицеллами анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) наночастиц серебра.

Выявлена роль наночастиц серебра (НЧ-Ag) и мицелл анионных ПАВ в формировании аналитического сигнала в системе фторхинолон- Y^{3+} -НЧ-Ag-ПАВ. **(Полный текст см. в разделе «Наноаналитика»).**

Смирнова Т.Д., smirnovatd@mail.ru (Саратовский национальный исследовательский государственный университет, кафедра аналитической химии и химической экологии).

6. Предложено использование циклодекстринов (ЦД) для улучшения определения фторхинолоновых антибиотиков в биожидкостях человека с использованием гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). ЦД использовали для (1) приготовления ЦД-ГКР подложки (синтез и стабилизация наночастиц серебра), (2) повышения чувствительности анализа за счет усиления взаимодействия между молекулами аналита и подложкой и (3) улучшения точности анализа за счет уменьшения взаимодействия между подложкой и компонентами биожидкостей. Тестирование нативных α - и β -ЦД и их гидроксипропильных производных показало наилучшую эффективность усиления сигнала при использовании более дешевых и распространенных β -ЦД в качестве модификатора. Разработан и оптимизирован ЦД-ГКР анализ для определения нескольких широко используемых структурно-родственных фторхинолоновых антибиотиков (ципрофлоксацин, норфлоксацин, пефлоксацин и левофлоксацин) в образцах

мочи и плазмы крови. Незначительная разница во взаимодействии ЦД-ГКР подложки с различными фторхинолонами была успешно использована для разработки универсального анализа, подходящего для класс-специфичного определения. Исследовано влияние избыточных концентраций некоторых компонентов биожидкостей на аналитический сигнал для оценки возможных ограничений анализа, связанных с переменчивым составом биожидкостей. Учитывая малое время анализа (≤ 15 мин) и использование портативного КР спектрометра, предложенную методику можно рекомендовать для терапевтического лекарственного мониторинга в больницах.

Markina N.E., Markin A.V., Cialla-May D. Cyclodextrin-assisted SERS determination of fluoroquinolone antibiotics in urine and blood plasma. Talanta, 2023, Vol. 254, 124083 (Q1, IF = 6.556)

Систематически проанализировано применение электрохимической спектроскопии комбинационного рассеяния света с поверхностным усилением (ЕС-SERS) в анализе. Ключевым преимуществом ЕС-SERS анализа является возможность регулировать адсорбцию-десорбцию аналита путем поляризации электрода, что обеспечивает дополнительный контроль над аналитическим сигналом и позволяет быстро и легко изготавливать, очищать и регенерировать SERS-активную поверхность. Таким образом, целью данного обзора является сбор лучших примеров аналитических отчетов по данной теме. и проанализировать аналитические характеристики ЕС-SERS анализов, чтобы выявить проблемы, ограничивающие их практическое применение. В обзоре рассматривается общая конструкция установки ЕС-SERS и факторы, влияющие на потенциал максимального сигнала SERS; стандартные и расширенные форматы анализа ЕС-SERS; показатели качества, селективности, критические ограничения и перспективные направления. Более подробно обсуждаются аналитически полезные факторы: специфические физико-химические эффекты, "эффекты памяти" и возможность повторного использования. эффекты" и проблемы повторного использования, побочные электрохимические реакции и ограниченная селективность.

A.V. Markin, A.I. Arzhanukhina, N.E. Markina, I.Yu. Goryacheva. Analytical performance of electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy: A critical review. Trends in Analytical Chemistry 157 (2022) 116776. (Q1, IF = 14.908)

Маркин А.В., av_markin@mail.ru (Саратовский национальный исследовательский государственный университет, кафедра общей и неорганической химии).

7. 3D фотонные кристаллы использованы для создания новой тестовой системы для детектирования неполярных органических растворителей. Методами растровой (сканирующей) электронной микроскопии и спектрометрии зеркального отражения изучена морфология и определены структурные параметры 3D-фотонных кристаллов, основанных на кристаллическом коллоидном массиве с чувствительной матрицей из полидиметилсилоксана. Предложен новый подход к применению этого датчика в химическом анализе для качественного online-обнаружения насыщенных паров летучих органических соединений за счет изменения конфигурации фотонной запрещенной зоны, зарегистрированного методом спектроскопии диффузного отражения. Исследовано воздействие ароматических (бензол, толуол и *n*-ксилол) и алифатических (*n*-пентан, *n*-гептан, *n*-октан и *n*-декан) углеводородов на сенсорную матрицу. Оценено восстановление спектральных параметров сенсорной матрицы на основе фотонных кристаллов при периодическом воздействии насыщенных паров толуола. Разработанные чувствительные элементы пригодны для непрерывного контроля неполярных летучих органических соединений в воздухе на уровне ПДК на лакокрасочном производстве

¹Большаков Е.С., к.х.н., esbolshakov@yahoo.com, ^{1,3}Иванов А.В., д.х.н. sandro-i@yandex.ru, ²Козлов А.А., anar42@mail.ru (¹МГУ им. М.В. Ломоносова, ²РТУ/МИРЭА – Институт тонкой химической технологии, кафедра физической химии, ³ИОНХ РАН, Москва).

8. Выполнены исследования по развитию метода цифровой цветометрии. В частности, продолжена работа по восстановлению цветовых характеристик раствора хромофора по его оптическому спектру поглощения и прогнозированию аналитических возможностей цветометрической методики на основе данных спектрофотометрии. Изучен ряд способов регулирования светового потока, проходящего через раствор хромофора для расширения рабочего диапазона значений условной оптической плотности по выбранному цветовому каналу. Сопоставлены перспективы использования этих способов при проведении одно- и двухкомпонентного анализа. Предложен способ математической коррекции аналитического сигнала, искажённого светорассеянием.

Начата работа по следующим направлениям:

- создание прототипа измерительного бокса, позволяющего минимизировать влияние рассеянного излучения на результаты цветометрического определения хромофоров в растворах с помощью 96-луночного микропланшета;
- формирование оптимального набора градуировочных растворов для минимизации погрешности результатов двухкомпонентного цветометрического анализа с использованием проекционных методов.

Выполнены исследования, направленные на создание и тестирование DIY-спектрометров («Do It Yourself») на основе недорогих бытовых цифровых устройств получения растровых изображений. Основная область применения DIY-спектрометров – внелабораторный фотометрический и флуориметрический анализ, практические занятия по аналитической химии в средних и высших учебных заведениях.

Выбран оптимальный способ управления экспозицией для достижения требуемой точности измерения пропускания фотометрируемого раствора с помощью карманного спектроскопа, фотокамеры смартфона или дешёвого USB-микроскопа.

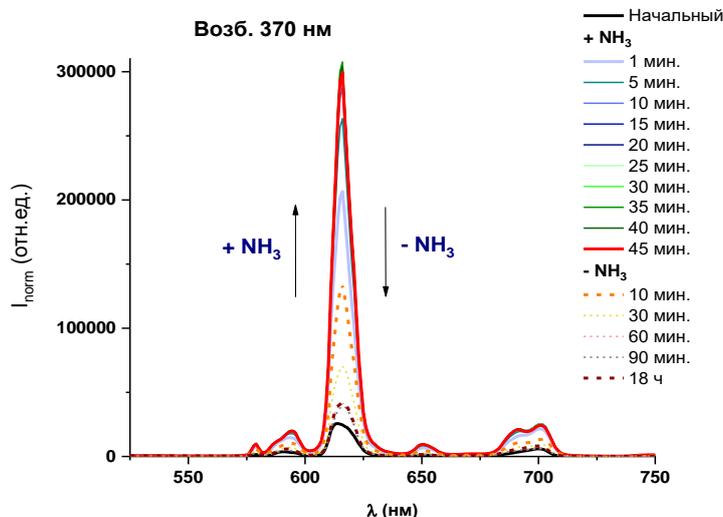
Начата работа по следующим направлениям:

- виртуальное расширение диапазона линейности функции отклика ПЗС-матрицы в результате математической обработки растровых изображений, полученных в разных условиях;
- разработка простой и надёжной системы профилирования DIY-спектрометра на основе карманного спектроскопа и USB-микроскопа;
- написание компьютерной программы захвата и преобразования в спектр изображения, формируемого спектроскопом на ПЗС-матрице.

Осколок К.В., к.х.н., доцент, k_oskolok@mail.ru, Моногарова О.В., Гармай А.В. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория спектральных методов анализа).

9. Получена и полностью охарактеризована серия новых сшитых люминесцентных полимеров на основе мультилигандных полисилоксанов с привитыми β -дикетонными фрагментами и олигоорганосилоксанов европия, содержащих различные органические заместители. Координационные полимеры чувствительны к аммиаку, что проявляется в 12-кратном увеличении интенсивности люминесценции при воздействии аммиака.

Разработанные полимеры являются перспективными чувствительными элементами для газовых датчиков аммиака



Kim, E.E. Cross-Linked Luminescent Polymers Based on β -Diketone-Modified Polysiloxanes and Organoeuropiumsiloxanes / E.E. Kim, Y.N. Kononevich, Y.S. Dyuzhikova, D.S. Ionov, D.A. Khanin, G.G. Nikiforova, O.I. Shchegolikhina, V.G. Vasil'ev, A.M. Muzafarov // Polymers. - 2022. - Vol. 14. - Iss. 13. - 2554. DOI: 10.3390/polym14132554

Ионов Д.С., к.х.н.; Dmitriy.Ionov@gmail.com (Центр Фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Лаборатория сенсорики); Кононевич Ю.Н., Yuscience@mail.ru (Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, лаборатория кремнийорганических соединений).

10. Во время сильноточных катодных импульсов на алюминиевом электроде в растворах, содержащих достаточно высокие концентрации нитратов Mg, Ca, Sr, Al, Sc, Y или La в смеси с H_3BO_3 , HF, H_3PO_4 или $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, возникает интенсивная собственная люминесценция ряда тяжелых металлов, ионы которых захватываются солевыми нанопленками и светятся под действием горячих электронов, находясь в окружении, характерном для кристаллофосфоров. Эффект катодного нанофосфора (КНФ) впервые обнаружен более чем в 100 системах, для большинства систем представлены фотографии. Активаторами служили ионы Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Mn, Cu, Ag, Cd, Ce, Tb и Zr. На ряде примеров показано влияние состава основы на спектрально-кинетические характеристики КНФ, выделены общие черты явления и перспективы его применения в химическом анализе.

Ягов В.В., к.х.н., vlady@rambler.ru (Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН).

Общие вопросы спектроскопии. Приборы

1. Созданы термолинзовые спектрометры, реализующие режим с обратной синхронизацией в двухлучевой оптической схеме, обеспечивающей различные условия измерения нагрева и охлаждения времяразрешенных термолинзовых измерений для повышения точности и чувствительности. Эти особенности реализованы как функции динамической (отклик переходного периода расфокусирования зондирующего луча) и стационарной (амплитудное колебание поля температуры/показателя преломления за счет стационарного эффекта тепловой линзы) составляющих. Спектрометры реализуют различные длины волн индуцирования термолинзового эффекта и размеры пучка; установки с широким индуцирующим пучком (размер в перетяжке 150 и 300 мкм) обеспечивают более длительное время достижения теплового равновесия и, таким образом, лучшую точность температурно-диффузионно-зависимых характеристических времен развития термолинзового эффекта. Фототермические измерения обеспечивают высокую чувствительность при относительно простом аппаратном оформлении и обработке данных. Параметры наночастиц углеродных наноматериалов и кремнезема и цианметгемоглобина, миоглобина, альбумина и водных растворов их смесей оценивали как при помощи стационарных, так и времяразрешенных фототермических измерений. Варьируя параметры измерений в зависимости от исследуемой системы, показана удовлетворительная точность измерений теплопроводности и тепловой инерции.

Проскурнин М.А., д.х.н., профессор РАН, proskurnin@gmail.com, Михеев И.В., mikheev.ivan@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория спектроскопических методов анализа).

Масс-спектрометрические и родственные методы

1. Предложен метод количественной оценки содержания благородных металлов в твердой фазе сорбента методом рентгеновской флуоресценции с полным внешним отражением для исключения проблемной стадии десорбции аналитов. Исследовано перекрытие линий и обработка спектров, оценен теоретический верхний предел массы сорбента на рефлекторе, сравнены различные методики количественной оценки. Разработана методика одновременного определения Os, Ir, Pt и Au в фазе твердого сорбента. Эта методика включает сорбцию благородных металлов из разбавленного раствора вскрытого образца, определение аналитов непосредственно в фазе сорбента и обработку данных с использованием эмпирической калибровки или алгоритмов многомерной регрессии (регрессия по главным компонентам, проекция на латентные структуры или частичная регрессия при помощи метода наименьших квадратов). Процедура позволяет определить Os, Ir, Pt, Au с относительной погрешностью 15%. Расчетные пределы определения для горных пород, с учетом процедуры разложения проб, равны 0.43, 0.39, 0.43 и 0.31 мкг/г для Os, Ir, Pt и Au, соответственно. Методика протестирована с использованием сертифицированных образцов сравнения и ИСП-МС в качестве эталонного метода.

Предложена комбинированная процедура определения благородных металлов, включающая пробирную пробу, кислотное вскрытие и обратимое динамическое сорбционное концентрирование с последующим вводом пробы в ИСП-МС. Концентрирование всех благородных металлов проводили с использованием микроколонок с сорбентом PVBC-VP и последующим элюированием смесью тиомочевины, тиоцианата калия и HCl, которая извлекает Pd, Ir, Pt и Au на 95% и Ru, Rh на 90%. Методика проверена с использованием сертифицированных образцов сравнения.

Большов М.А., д.ф.-м.н., профессор, mbolshov@mail.ru, Красильникова Ю.А. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория спектроскопических методов анализа; Геологический институт РАН, Москва; Институт земной коры СО РАН, Иркутск; Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Отдел высокомолекулярных соединений; Институт спектроскопии РАН, Троицк).

2. Изучены особенности определения размера наночастиц (НЧ) диоксида титана в образцах косметической продукции методом одночастичной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (СП-ИСП-МС) в режиме миллисекундного временного разрешения с учетом фонового сигнала. Фоновый сигнал определялся содержанием растворенной формы Ti в деионизированной воде, а фоновый сигнал косметической матрицы компенсировался разбавлением пробы. Наложение фонового и НЧ сигналов усложняет определение порогового уровня фонового сигнала. Предложена процедура коррекции частоты и интенсивности фонового сигнала, отличающаяся от известных процедур ее коррекции на среднеквадратичное отклонение над фоновым сигналом. Распределение сигналов НЧ в образцах косметических продуктов исследовали в диапазоне времени пребывания 4-20 мс. Предел определения размера НЧ с помощью предложенной процедуры коррекции фонового сигнала составил 71 нм. Для исследованных образцов величина LOD не зависела от порога фонового сигнала и определялась чувствительностью масс-спектрометра.

Temerdashev Z.A., Galitskaya O.A., Bolshov M.A. A Novel Method for the Background Signal Correction in SP-ICP-MS Analysis of the Sizes of Titanium Dioxide Nanoparticles in Cosmetic Samples. Molecules 2022, 27, 7748.

Обсуждены особенности определения размеров наночастиц серебра в водных дисперсиях методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в режиме детектирования одиночных частиц (SP-ICP-MS). Лимитирующими факторами определения их размеров являются степень разбавления образца и время накопления сигнала в оптимизированных условиях работы масс-спектрометра. Достоверное определение размеров наночастиц серебра 60 и 100 нм при продолжительности анализа 60 и 180 с соответственно достигали при их концентрации 2–4 нг/мл. Продемонстрирована возможность прогнозирования времени накопления сигнала для наночастиц известного размера. На примере полидисперсной смеси наночастиц серебра с размерами 60 и 100 нм при времени накопления сигнала 10 мс показано определение нескольких средних размеров наночастиц.

Темердашев З.А., Галицкая О.А., Большов М.А., Романовский К.А. Определение размеров наночастиц серебра в водных дисперсиях методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в режиме детектирования одиночных частиц // Журнал аналитической химии. 2022. Т. 77. № 1. С. 39-52.

Темердашев З.А., д.х.н., temza@kubsu.ru (Кубанский государственный университет, кафедра аналитической химии, Краснодар).

3. Представлены результаты применения масс-спектрометрии с источником на основе матрично-активированной или поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ/ПАЛДИ) для обнаружения хлора на поверхности арматурных сталей после экспозиции в среде, моделирующей поровую жидкость бетона, загрязненную хлоридами. Установлено, что наиболее крупные пики принадлежат кластерам гидроксида железа в степени окисления +2. Этот факт достоверно подтверждает наличие коррозии в исследованной точке. При ионизации образуются различные кластерные ионы с хлором. Для мониторинга следов коррозии по исследуемой поверхности были построены двумерные диаграммы распределения частиц $[\text{FeCl}_3]^-$ и $[\text{FeCl}_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2]^-$. Полученные результаты показывают неоднородность исследуемой поверхности, что связано с активными коррозионными процессами и особенностями воздействия агрессивной среды. На поверхности стали обнаружены следы адсорбции хлора, который является потенциальным активатором коррозии и показана его локализация. Распределение хлорид-иона по изучаемой поверхности характеризуется относительно равномерным распределением. На диаграмме распределения Cl^- также наблюдаются области, различающиеся по концентрации в несколько раз, что характеризует следующее образование коррозионных питтингов. Таким образом, в данной работе показаны возможности использования методов МАЛДИ/ПАЛДИ для оценки распределения хлора и обнаружения коррозии на поверхностях стали на ранней стадии.

Као Ньят Линь (Совместный Российско-Вьетнамский тропический научно-исследовательский и технологический центр); к.х.н., Зяблов А.Н., д.х.н., доцент, alex-n-z@yandex.ru; (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

4. Методы масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС и ИСП-АЭС) применены для анализа теллура высокой чистоты. Теллур высокой чистоты – прекурсор для получения ряда функциональных материалов, которые применяются в таких

областях, как высоколюминесцентные квантовые точки, детекторы ионизирующих излучений, полупроводниковые лазеры и т.д. Методы масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС и ИСП-АЭС) – это одни из наиболее информативных методов количественного химического анализа (КХА) как по количеству аналитов, так и по пределам их обнаружения (ПО). При этом в ряде случаев возможностей инструментальных (прямых) методов ИСП-МС и ИСП-АЭС недостаточно для определения аналитов на требуемом уровне содержаний. Предварительное концентрирование примесей – эффективный способ снижения ПО аналитов. Наиболее подходящим способом предварительного концентрирования для анализа теллура является вакуумная отгонка основы проб. Показано, что проведение плавления проб при температуре 600°C и вакуумной отгонки при 510°C обеспечивает возможность количественного определения 49 аналитов: Ag, Al, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Ce, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, In, Ir, K, Li, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nb, Nd, Ni, Pb, Pd, Pt, Pr, Rh, Ru, Sc, Sb, Sm, Sn, Sr, Tb, Ti, Tm, V, Yb, W, Zn, Zr с ПО в диапазоне от $n \cdot 10^{-9}$ до $n \cdot 10^{-6}$ % мас. при ИСП-МС анализе и ПО от $n \cdot 10^{-8}$ до $n \cdot 10^{-6}$ % мас ИСП-АЭС анализе. Разработанные комбинированные методики ИСП-МС и ИСП-АЭС дают возможность контроля химического состава теллура чистотой до 7N (99.99999 % мас).

Предложен новый подход к анализу германия высокой чистоты методом ИСП-МС. Германий и кремний являются на сегодня наиболее чистыми из твердых простых веществ, поэтому методики определения их примесного состава постоянно совершенствуются с целью снижения пределов обнаружения (ПО) для получения наиболее полной информации о влиянии элементов–примесей на их физико-химические свойства. Для снижения ПО аналитов разработана новая методика ИСП-МС анализа германия с предварительным концентрированием примесей отгонкой германия в потоке газообразного хлора. Установлено, что поведение большинства аналитов не зависит от температуры стадии отгонки германия в диапазоне от 180°C до 250°C. При температуре 230°C и продолжительности отгонки 1-2 г пробы 3 ч: Ag, Al, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Hf, Ho, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nb, Nd, Ni, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Rh, Ru, Sc, Sm, Sr, Tb, Th, Ti, Tm, U, Yb, Zn и Zr количественно сохраняются в концентрате. Разработанная комбинированная методика ИСП-МС анализа германия с концентрированием примесей отгонкой в потоке газообразного хлора достичь ПО для 43 аналитов в диапазоне от $n \cdot 10^{-10}$ до $n \cdot 10^{-7}$ % мас., что в 100-1700 раз ниже по

сравнению с инструментальным ИСП-МС анализом и до 100 раз ниже по сравнению с ранее разработанными комбинированными ИСП-АЭС методиками. Методика позволяет контролировать содержание примесей в германии чистотой до 8N (99,999999 % мас).

T.Y. Gusel'nikova, A.R. Tsygankova, A.I. Saprykin, // J. Anal. Chem. 2020. V. 75 P. 582-586, T.Y. Gusel'nikova, A.R. Tsygankova, A.I. Saprykin. // Ind. Lab. Diagn. Mater. 2019. V. 85. P. 50-55

Сапрыкин А.И., д.т.н., профессор, saprykin@niic.nsc.ru (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Аналитическая лаборатория, Новосибирск).

5. Изучена возможность использования суррогатной матрицы для количественного определения S-аденозилметионина и S-аденозилгомоцистеина в плазме человека методом тандемной жидкостной хромато-масс-спектрометрии с регистрацией селективных переходов. Несмотря на данные о нарушениях метаболизма серосодержащих аминокислот у спортсменов в ходе интенсивных физических нагрузок, проблема выявления роли эндогенных S-аденозилметионина (SAM) и S-аденозилгомоцистеина (SAH), как биомаркеров адаптационных сдвигов, до сих пор не решена. Препятствием к решению данной проблемы является значительное влияние матричного эффекта на результаты количественного определения данных аналитов в условиях электрораспылительной ионизации. Для преодоления данного препятствия нами впервые изучена возможность использования суррогатной матрицы, приготовленной путем термостатирования объединенной плазмы добровольцев в течение 120 ч, для построения градуировочной зависимости. Валидность предлагаемого подхода была подтверждена сравнением с результатами анализа, полученными методом добавок. Достигнутые пределы количественного определения в условиях детектирования селективных переходов составили 1 нг/мл. Диапазоны линейности градуировочных зависимостей количественного определения SAM и SAH составили 1–500 и 1–1000 нг/мл, соответственно. Основным достоинством предложенного подхода является возможность проводить количественный анализ без использования изотопно-меченых стандартных образцов.

Кубатиев А.А., академик РАН, Вирус Э.Д., д.х.н., внс, edwardvirus@yandex.ru (Научно-исследовательский институт общей патологии и патофизиологии, лаборатория регуляции агрегатного состояния)

6. Изучены особенности дериватизации стероидных гормонов с использованием гидроксиламина и силилирующей смеси, состоящей из MSTFA, йодида аммония и дитиотреитола на сорбенте C18 после осуществления ферментативного гидролиза. Выбор эндкепированного сорбента обусловлен тем, что в противном случае количество нецелевых, полярных соединений, способных удерживаться за счет смешенного механизма работы сорбента существенно возрастает. В результате удалось добиться существенного сокращения времени пробоподготовки (более, чем в 2 раза), а также повышения чувствительности определения, позволяющей проводить количественный анализ эндогенных стероидов в широком концентрационном диапазоне, включая малые концентрации, делая его пригодным для определения андрогенных стероидов даже в женских образцах мочи. Предложенный подход был апробирован на реальных образцах мочи, установлены основные метрологические характеристики предлагаемого подхода, оценена стабильность исследуемых образцов, воспроизводимость и точность в один день и между днями.

Темердашев А.З., д.х.н., доц., снс, temerdashevaz@gmail.com (Кубанский государственный университет, кафедра аналитической химии).

7. В рамках Программы научного приборостроения в НИЯУ МИФИ разработан макет тандемного трехкврупольного масс-спектрометра с ионизацией электрораспылением. Вновь созданный прибор предназначен для применения в составе жидкостного хроматографа/тандемного масс-спектрометра для экспрессного качественного и количественного анализа веществ в сложных многокомпонентных смесях. По принципиальным техническим характеристикам разрабатываемый прибор будет близок к наиболее востребованным образцам такой техники, способным решать не менее 70-80% задач тандемной масс-спектрометрии. Конкурентные преимущества обусловлены разработкой и производством приборов в РФ, снижением себестоимости достижения целевых характеристик за счет реализации разработанных авторским коллективом технологий, касающихся

совершенствования конструкции узлов масс-спектрометра и алгоритмов управления его элементами. Проведенные серии экспериментов показали, что получаемые с помощью нового масс-спектрометра данные соответствуют результатам применения промышленных образцов аналогичного оборудования, произведенного за рубежом. Планируется проведение тестирования оборудования в различных научных и промышленных организациях с целью подтверждения его аналитических характеристик и оптимизации режимов работы.

Сысоев А.А., д.ф.-м.н., проф., Адамов А.Ю., к.ф.-м.н., доц., alexey.sysoev@mephi.ru (Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»).

8. Консорциумом МФТИ-Сколтех создан макет масс-спектрометра ультравысокого разрешения на основе гармонизированных многоэлектродных электростатических ловушек Кингдона. Прибор предназначен для анализа летучих и труднолетучих химических соединений с использованием метода электронного удара. Прибор демонстрирует разрешающую способность более 100000 на m/z 100 и более 300 000 для m/z менее 30. В приборе предусмотрен шлюз для ввода образцов труднолетучих соединений и интерфейс для использования газового хроматографа. В имеющейся конфигурации пока возможна только тагетная хроматография с масс-спектрометрией фракций с известным временем выхода. Прибор предназначен в первую очередь для использования при анализе вновь синтезируемых соединений в синтетической химии и фармацевтике. В ближайшее время планируется тестирование прибора на различных классах химических соединений и при анализе водородных и гелиевых смесей различных изотопных модификаций для подтверждения заявленных аналитических характеристик. Работа выполняется в рамках Программы научного приборостроения.

Николаев Е.Н., чл.-корр. РАН, д.ф.-м.н., проф., E.Nikolaev@skoltech.ru; Попов И.А., д.ф.-м.н., доц., (Сколковский институт науки и технологий, Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)).

9. Изучение интактных кожных секретов особей из Архангельской популяции *Rana temporaria* комплексом методов масс-спектрометрии позволило секвенировать 34 пептида, четыре из которых из семейства темпоринов (U, V, W, X) имели еще неописанные последовательности. Кроме того, в секрете этой северной популяции зафиксирован бревинин 2Td, чья последовательности ранее была предсказана cDNA клонингом еще 20 лет назад итальянскими исследователями, но впервые обнаружена в кожном секрете лягушки, причем эта лягушка обитает практически у Полярного круга. Это очень важная находка, демонстрирующая различия между геномом и пептидомом. Амфибия из многочисленных последовательностей, заложенных в геноме, секретирует только те, которые необходимы ей для существования в данных условиях.

Устойчивое раскрытие дисульфидной связи С-терминального кольца дисульфидных интактных пептидов, отмеченное в обеих работах, позволило нам впервые применить для *de novo* секвенирования кожных пептидов Архангельской особи *Rana temporaria* прием «top down», подразумевающий определение последовательностей белков и пептидов исключительно масс-спектрометрическим путем, без использования трипсинолиза и любых других модификаций пептидных смесей, с поиском по геномным базам данных. Поскольку геном амфибий не изучен, поиск не проводился. Секвенирование кожного пептидома архангельской травяной лягушки проводилось ручной обработкой всей совокупности тандемных спектров различным методом фрагментации. Как и в работе с *Rana arvalis*, спектры EThcD показали высокую структурную информативность. Они обеспечили максимум информации: (i) при определении последовательностей дисульфидсодержащих пептидов амфибий с интактной внутримолекулярной S-S связью; (ii) при секвенировании коротких темпоринов; и (iii) при дифференцировании изомерных аминокислот в парах Ile/Leu. Была обнаружена новая фрагментация, протекающая в интактных пептидах в условиях EThcD. Предложена схема ее протекания.

Проведенное сравнение составов кожных пептидомов четырех популяций *Rana temporaria* показало, что с продвижением популяций травяной лягушки в северные широты суммарное число секретируемых ею антимикробных пептидов не уменьшается. Адаптация к новым условиям обитания, к новому патогенному окружению и хищникам, у популяций *Rana temporaria* с высокой долей вероятности происходит за счет наиболее изменчивого пептидного семейства – темпоринов, которые являются антимикробными пептидами, наиболее перспективными с точки зрения

фармацевтики. Часть темпоринов секретуруется в минорных количествах, что косвенно может указывать на их потенциально высокую антимикробную активность.

Samgina T.Y., Vasilieva I.D., Kozhevnikov A.Y., Meng Z., Zubarev R.A., Lebedev A.T. // Int. J. Mass Spec. 2023. V. 484. P. 116984.

Лебедев А.Т., д.х.н., проф., a.lebedev@org.chem.msu.ru; Самгина Т.Ю., к.х.н., снс, (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра органической химии).

10. Предложен новый подход к мониторингу каталитических процессов полимеризации на примере теломеризации алкенов в присутствии металлокомплексных катализаторов с использованием масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ). Показано, что наилучшие результаты достигаются при использовании электрон-передающих матричных соединений (антрацен, дитранол). Оптимизированы методы нанесения образцов на мишени, для предотвращения окисления катализаторов и промежуточных продуктов реакции кислородом воздуха разработан метод пробоподготовки с нанесением реакционных смесей на мишени в атмосфере аргона. Сравнение результатов использования традиционного метода мониторинга на основе масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ИЭР) и вновь предложенного подхода показало превосходство последнего, поскольку он позволил оценить кинетику формирования интермедиатов реакции-координированных у атомов палладия катализатора молекул алкенов. Полученные данные подтверждены исследованием продуктов превращений методом газо-хроматомасс-спектрометрии в сочетании с химическими превращениями изучаемых соединений.

Борисов Р.С., к.х.н., зав. лаб., borisov@ips.ac.ru; Заикин В.Г., д.х.н., проф., гнс (Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН).

11. В рамках теоретических и практических аспектов применения сверхкритической флюидной хроматографии – масс-спектрометрии (СФХ-МС) для анализа различных объектов изучены ион-молекулярные равновесия с участием компонентов подвижной фазы на основе диоксида углерода и органических модификаторов в условиях химической ионизации при

атмосферном давлении с генерацией отрицательных ионов. Показана значительная роль диоксида углерода как непосредственного предшественника для образования реакционных частиц (гидрокарбонат- и перкарбонат-анионы, карбонат-ион-радикал), а также как реагента, способного смещать ион-молекулярные равновесия в плазме коронного разряда и образовывать соединения с органическим модификатором, что оказывает влияние на механизм и эффективность ионизации аналитов в СФХ-МС.

Изучено удерживание широкого круга азотсодержащих соединений, а также биологически активных веществ растений на различных неподвижных фазах в СФХ, влияние на удерживание и селективность разделения различных факторов (температура, обратное давление, состав подвижной фазы, добавки динамических модификаторов). Показана возможность реализации смешанного механизма удерживания при разделении пентациклических тритерпеноидов на неэндкепированных октадецильных неподвижных фазах на основе силикагеля и перехода между различными механизмами при изменении состава подвижной фазы. Разработаны экспрессные методики высокочувствительного определения методом СФХ-МС/МС диметилгидразида муравьиной кислоты и изомерных ему диметилмочевин, являющихся продуктами трансформации ракетного топлива, в объектах окружающей среды, эфиров фталевой кислоты в целлюлозно-бумажной продукции, а также десяти пентациклических тритерпеноидов в экстрактах растительного сырья.

Ovchinnikov D.V., Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S., Pokrovskiy O.I. // Journal of Chromatography A. 2022. V. 1665. P. 462820.

Косяков Д.С., к.х.н., директор, d.kosyakov@narfu.ru; Ульяновский Н.В., д.х.н., зав. лаб., (Северный (Арктический) федеральный университет, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика»).

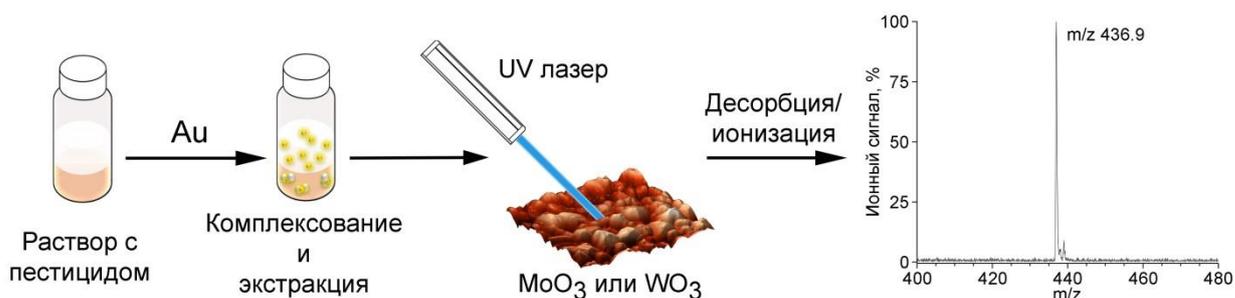
12. Разработанная ранее коллективом ЦКП НО «Арктика» методология характеристики молекулярного состава и структуры лигнинов методами масс-спектрометрии высокого разрешения на основе орбитальной ионной ловушки с допированной фотоионизацией при атмосферном давлении использована для изучения таких сложных объектов, как лигнин флоэмы березы, а также лигнины, полученные при фракционировании древесины с растворением в ионных жидкостях на основе солей 1-бутил-3-

метилимидазолия. Выявлены структурные особенности указанных лигнинов, впервые показано, что полифенольные компоненты в составе лигнина флоэмы не связаны ковалентно с его структурой и присутствуют в виде примесей. Доказано образование ковалентных связей катиона ионной жидкости с различными функциональными группами лигнина при повышенных температурах. Предложен подход к выявлению и анализу азотсодержащих структур в ионножидкостных лигнинах, основанный на применении масс-спектрометрии МАЛДИ.

Белесов А.В., Аникеенко Е.А., Фалёва А.В., Ульяновский Н.В., Косяков Д.С. // *Масс-спектрометрия*. 2022. Т.19, N.2, С.110-119.

Косяков Д.С., к.х.н., директор, d.kosyakov@narfu.ru; Ульяновский Н.В., д.х.н., зав.лаб., (Северный (Арктический) федеральный университет, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика»).

13. Разработан новый способ определения органических соединений, принадлежащих к химическому классу дитиокарбаматов. Способ основан на комплексовании определяемых соединений путем их взаимодействия с переходными металлами, лазерно-индуцированной ионизации комплексов на поверхности специально подготовленных слоев оксидов молибдена или вольфрама, десорбции образованных ионов в газовую фазу и их детектировании в масс-спектрометре. Ионизация основана на лазерно-индуцированном переносе электрона с комплексного соединения в оксидный слой. Способ апробирован для высокочувствительного и экспрессного определения органических реагентов, лекарственных соединений и пестицидов. В качестве элемента-комплексобразователя предложено использовать золото. Разработанный способ отличается высокой чувствительностью, селективностью и экспрессностью анализа. Пределы обнаружения исследованных дитиокарбаматов составляют 2-5 пг.



Grechnikov A.A., Laptinskaya P.K., Kuzmin I.I., Borodkov A.S., Simanovsky Ya.O., Nikiforov S.M. Laser-induced electron transfer desorption/ionization on MoO₃ and WO₃ surfaces for the determination of dithiocarbamates // Anal. Bioanal. Chem. 2022. Vol. 414, № 23. P. 6929-6937.

Гречников А.А., д.х.н., agrech@bk.ru;, Кузьмин И.И., Бородков А.С. (Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН).

Резюме. Несмотря на объективные трудности с поддержанием существующего парка и получением нового масс-спектрометрического оборудования, представленные в отчете результаты находятся в общей канве развития основных направлений применения масс-спектрометрии для аналитических целей. Традиционно большое внимание уделяется исследованию живых систем, для чего привлекается весь набор современных масс-спектрометрических методов анализа. Однако продолжаются работы и в области органической химии, изучении конструкционных материалов, развития методов анализа особо чистых соединений и т.д. Особо следует отметить работы в области создания отечественных аналогов зарубежного оборудования и разработки новых подходов в области приборостроения под эгидой Программы развития научного приборостроения в России. В выполнение этих задач включились ведущие группы ученых, представляющие профильные ВУЗы- МФТИ и МИФИ. Это позволяет рассчитывать на появление современного научного оборудования, производимого в нашей стране.

Р.С. Борисов

Хроматографические и родственные им методы

Газовая хроматография

1. Разработан новый метод характеристики неподвижных фаз в газовой хроматографии, достоинством которого является теоретическая обоснованность и неэмпиричность. Выявлены связи между характеристиками неподвижных фаз и их молекулярной структурой. Карта селективности, построенная в результате применения метода, является

новым способом классификации газохроматографических жидких неподвижных фаз. Применение принципа подобия свойств в сочетании с картой селективности позволяет выбрать наиболее селективную фазу к заданным анализам. Этот выбор может быть сделан априори – по структуре молекул.

Е. А. Зайцева, А. М. Долгоносков. Карта селективности неподвижных фаз – графический метод систематизации и поиска условий для газохроматографического разделения полярных веществ // Журнал аналитической химии. 2022. т. 77. №7. С. 658-667. doi: 10.31857/S0044450222070131.

Zaitceva E.A., Dolgonosov A.A., Dolgonosov A.M. Theoretical characterization of ionic liquids as stationary phases for gas chromatography // Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy. 2022. №5. в печати

Zaitceva, E.A., Dolgonosov, A.M. Method for the Selection of Polar Stationary Phases for Gas-Liquid Chromatography based on the Theory of Intermolecular Interaction, In: Kolotov, V.P., Bezaeva, N.S. (eds) Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, and Planetary Sciences: 75th Anniversary of the Vernadsky Institute of the Russian Academy of Sciences. Springer, Cham. 2023. PP. 495-508. doi: 10.1007/978-3-031-09883-3_29.

Долгоносков А.М., д.х.н., amdolgo@mail.ru, (Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, лаборатория сорбционных методов).

2. Для определения карбазепина и окскарбазепина в биоматериале человека был выбран метод ГХ с масс-спектрометрическим детектированием с предварительной подготовкой образца методом Quechers. Впервые в качестве внутреннего стандарта был использован амитриптилин. Исследованы продукты деградации карбамазепина и окскарбазепина в модельных растворах при щелочном и кислотном гидролизе и окислении. Идентифицировано 14 метаболитов и продуктов деградации. Установлено, что наибольшее их количество получается при окислении подкисленным до pH 1-2 3% раствором пероксида водорода. Предел обнаружения составляет 0.1 мкг/г и 0.1 мкг/мл для СВЗ и ОХС соответственно. Установлено соответствие разработанного способа требованиям Руководства по валидации Российского Центра судебно-медицинской Экспертизы.

Работа будет опубликована в Журнале аналитической химии. 2023. N1.

Пирогов А.В., д.х.н., Pirogov@analyt.chem.msu.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория хроматографии); Баргесян С.С., areviklu@mail.ru (Российский центр судебно-медицинской экспертизы Министерства здравоохранения Российской Федерации (РЦСМЭ Минздрава России); Носырев А.Е. rerik2050@mail.ru (Первый Московский государственный медицинский университет им. И. М. Сеченова).

3. Показана возможность моделирования процесса генерации углеводородов и формирования нового продукта (синтетической нефти) с помощью акватермолиза пород баженовской свиты с заданными параметрами. Продемонстрирована невозможность оценки воспроизводимости экспериментов по акватермическому воздействию на породы баженовской свиты, полученные из одного месторождения, методами математической статистики, доверительный интервал в некоторых случаях в несколько раз превышает среднее значение. По результатам хроматографического анализа проведено сравнение распределения алканов в синтетических нефтях, гексановом и хлороформном экстрактах. Найдено, что в образцах синтетической нефти и хлороформного экстракта максимум распределения приходится на эйкозан (C_{20}) и сохраняется во всех образцах независимо от длительности акватермолиза. Выявлено 4 потенциальных маркера синтетической нефти с помощью метода частичных наименьших квадратов: для насыщенной фракции — флюоксиместерон, для ароматической фракции — каприновая кислота, лауриновая кислота, α -фенил-бензолметанимин.

Пирогов А.В., д.х.н., Pirogov@analyt.chem.msu.ru, Левкина В.В., jugora@mail.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория хроматографии).

4. Отечественные материалы на основе вспененного графита и композита карбида кремния (SiC) с бутадиен-нитрильным каучуком (БНК) впервые предложены и изучены в качестве материалов для пассивной сорбции летучих углеводородов (УВ), соединений из лекарственных препаратов, пищевых объектов с последующей термодесорбцией и определением методом ГХ-МС. Хроматограммы сорбентов после отжига не

содержат высокоинтенсивных пиков, т.е. материалы являются пригодными для качественного определения УВ. Изучена полнота десорбции УВ из модельной смеси с поверхностями трех сорбентов. Установлено число последовательных анализов, необходимых для количественного извлечения всех алканов: 3 для Tenax-TA и композита из SiC, 8 для монолита из вспененного графита. Найдены проценты десорбции для каждого УВ за 1 анализ: 64–69% для вспененного графита, 92–96% для SiC-композита и 87–100% для Tenax-TA. Изучена кинетика сорбции *n*-алканов на примере *n*-декана для исследуемых материалов. Наибольшую скорость сорбции имеет Tenax-TA (1–2 дня), монолит из карбида кремния не уступает полимеру (2 дня). Углеродный монолит обладает самой низкой скоростью насыщения – 3–4 дня. Установлен наилучший из перечисленных сорбентов в качестве альтернативы Tenax-TA для анализа почвенного воздуха методом площадной геохимической съемки. Композит из карбида кремния марки М4 и БНК подходит для замены дорогостоящего импортного полимера при решении задач нефтепоисковой геохимии. Работоспособность подхода проверена на реальных объектах.

Результаты опубликованы в Вестнике Московского университета. Серия 2. Химия. <http://dx.doi.org/10.3103/S0027131422020055>.

Пирогов А.В., д.х.н., Pirogov@analyt.chem.msu.ru, Маркова Е.С., kate.s.markova@yandex.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория хроматографии).

5. Впервые показана возможность газохроматографического определения летучих органических соединений в атмосферном воздухе с предварительной микроэкстракцией в каплю глубокого эвтектического растворителя. Установлены закономерности накопления фенолов и *n*-алканолов C₄, C₅ в капле из тимола и ментола. При использовании обычного пламенно-ионизационного детектора предложенная схема позволяет определять указанные аналиты на уровне ПДК в случае 30 минутного выдерживания капли в анализируемой среде.

Результаты опубликованы в журнале Microchemical Journal <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107854>

Предложен новый вариант парофазного газохроматографического анализа, основанный на концентрировании экстрагируемых аналитов в газовой фазе за счёт селективного поглощения газа-экстрагента. В качестве

последнего использован диоксид углерода, который практически мгновенно поглощается гранулами гидроксида натрия. Аналитические возможности предложенного метода исследованы на примере определения алифатических и ароматических углеводородов в водных растворах. Установлено, что метод позволяет увеличивать концентрацию аналитов в газовой фазе пропорционально отношению объемов газа-экстрагента до и после поглощения и обеспечивает снижение пределов обнаружения аналитов в 30 раз, в частности, для бензола до 0.5 мкг/л при использовании пламенно-ионизационного детектора.

Результаты опубликованы в журнале Separations MDPI
<https://doi.org/10.3390/separations9010015>

Предложен новый способ газохроматографического определения ультранизких (до 20 нг/л) содержаний растворенного в воде ацетилена при использовании пламенно-ионизационного детектора и водорода в качестве газа-носителя. Способ основан на газоэкстракционном извлечении ацетилена с помощью фронтального варианта жидкостно-газовой хроматографии в колонке с фторопластовым носителем и одновременным каталитическим гидрированием ацетилена до этана водородом в присутствии платины, нанесенной на поверхность носителя. Предложенный способ позволяет в 20 раз снизить предел обнаружения ацетилена по сравнению с извлечением без гидрирования. Одна из возможных областей применения способа – оценка антропогенного воздействия на водные объекты окружающей среды, исходя из концентрации растворенного ацетилена.

Результаты опубликованы в журнале International Journal of Environmental Analytical Chemistry
<https://doi.org/10.1080/03067319.2022.2032685>

Родинков О.В., д.х.н., профессор, rodinkov@rambler.ru (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра аналитической химии).

6. ¹Для газохроматографической идентификации необычных нестабильных продуктов частичного гидролиза тетраэтоксисилана использованы уникальные приемы 1) рекуррентной аппроксимации их индексов удерживания и 2) сопоставления индексов удерживания этих продуктов с данными для других групп конгенов – предполагаемых структурных аналогов. Главной особенностью идентифицированных

кремнийсодержащих соединений является то, что они не имеют углеродсодержащих аналогов и относятся к «экзотическим» классам триалкоксисиланолов, диалкоксисиландиолов и алкоксисилантриолов.

Статья будет опубликована в Журнале аналитической химии, №1, 2023г.

² Подтверждено, что аномальная температурная зависимость индексов удерживания некоторых полярных соединений на неполярных неподвижных фазах проявляется не только при использовании капиллярных, но и насадочных колонок при условии близких толщин пленок неподвижной фазы. Предложены два способа объяснения эффекта (на основании тарелочной теории и физико-химической модели), не противоречащие друг другу.

Статья опубликована в Журнале физической химии, № 3, 2022 г.

³ Показано, что использование в таком способе количественного хроматографического анализа как способ внешнего стандарта не абсолютных площадей пиков целевых аналитов, а их отношений к площадям пиков растворителя в два – три раза повышает воспроизводимость результатов определений. Ограничение выходного сигнала усилителя при регистрации пика растворителя не влияет на повышение воспроизводимости.

Работа была выполнена студентами в ходе практических занятий по газовой хроматографии, что позволяет реализовать именно параллельные, а не последовательные определения.

Статья опубликована в журнале «Аналитика и контроль», № 2, 2022 г

¹Зенкевич И.Г., д.х.н., профессор, izenkevich@yandex.ru; Студент 2-го курса Баранов Д.А. (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, лаборатория газовой хроматографии).

²Зенкевич И.Г., д.х.н., профессор. izenkevich@yandex.ru, (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, лаборатория газовой хроматографии; Онучак Л.А., д.х.н., профессор, Арутюнов Ю.Н., Копытин К.А., Михайлов И.Ю. (Самарский национальный исследовательский университет, кафедра физической химии и хроматографии).

³Зенкевич И.Г., д.х.н., профессор, izenkevich@yandex.ru; Бакалавры и магистры Института химии СПбГУ (16 соавторов), выполнявшие практические работы по курсам лекций, включающих газовую

хроматографию. (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, лаборатория газовой хроматографии).

7. Показана возможность газохроматографического определения и идентификации фенольных соединений в водных экстрактах зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum L.*) с использованием твердофазной аналитической дериватизации при подготовке проб к анализу и масс-спектрометрического детектирования. Дано сравнение результатов определения фенольных соединений с применением общепринятой аналитической дериватизации в растворе и твердофазной аналитической дериватизации в водных экстрактах зверобоя продырявленного. Получение дериватов на сорбенте сокращает продолжительность пробоподготовки, снижает объем экстракта и расширяет перечень определяемых компонентов. Установлены оптимальные условия сорбции фенольных веществ из водных экстрактов на сорбенте Strata C18-E, а также твердофазной аналитической дериватизации с N,O-бис(триметилсилил) трифторацетамидом. Полученная удовлетворительная сходимость данных с результатами идентификации соединений методом ВЭЖХ-ДМД с применением стандартных веществ позволила заключить, что твердофазная аналитическая дериватизация фенольных соединений сопоставима по аналитическим возможностям с дериватизацией в растворе.

*Темердашев З.А., Винуцкая Е.А., Коробкова В.В. Газохроматомасс-спектрометрическое определение фенольных соединений в водных экстрактах *hypericum perforatum l.* с использованием твердофазной аналитической дериватизации // Журнал аналитической химии. 2022. Т. 77. № 11. С. 1040-1051.*

Темердашев З.А., д.х.н., профессор, temza@kubsu.ru (Кубанский государственный университет, кафедра аналитической химии).

Высокоэффективная жидкостная (в том числе ионная) хроматография

1. Развѣт подход к описанию равновесия ионного обмена, в котором показано, что на величину коэффициентов селективности наряду с размерами противоионов влияет способность ионов к гидратации, которая выражается в

так называемом гидратном дефекте – удельном числе молекул воды, теряемой ионом при переходе в фазу ионообменника. Рассмотрено явление инверсии селективности ионообменников как результат определенной комбинации эффектов кулоновского взаимодействия и гидратации. Найдено выражение для локальной диэлектрической проницаемости в области взаимодействия гидратированных ионов. Предложена неэмпирическая модель гидратной оболочки иона, учитывающая способность иона к сохранению или разрушению локальной структуры среды. Выведены количественные соотношения для коэффициентов селективности ионного обмена, параметрами которых являются потенциалы ионообменников, их набухаемость, размеры, заряд и природа противоионов. Развитый подход применен для моделирования ионной хроматографии.

Долгоносов А.М., д.х.н., amdolgo@mail.ru (Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, лаборатория сорбционных методов).

2. Завершен крупный этап продолжающейся работы по выявлению образования гидратов органических соединений в ходе их разделения методом обращенно-фазовой ВЭЖХ. В дополнение к ранее использованному критерию отклонений рекуррентной аппроксимации времен удерживания от линейности выявлены факторы, определяющие зависимость индексов удерживания от содержания органического модификатора элюента, dRI/dC . Показана неинформативность УФ-спектральных характеристик для решения такой задачи.

Результаты опубликованы в журналах «Аналитика и контроль», № 1, 2022 г (две статьи), Физикохимия поверхности и защита материалов, № 6, 2022 г, несколько статей находится в печати.

Зенкевич И.Г., д.х.н., профессор, izenkevich@yandex.ru; Аспиранты: Никитина Д.А., Деруиш Абденнур (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, лаборатория газовой хроматографии).

3. Получены неподвижные фазы на основе силикагеля, модифицированного поливинилпиридином и различным по структуре полиэтиленимином, с использованием 1,4-бутандиолдиглицидилового эфира в качестве спейсера. Изучение и сравнение хроматографических свойств сорбентов, модифицированных полиаминами и полиэтиленгликолем, проведено с использованием теста Танака для гидрофильных неподвижных

фаз и на примере разделения модельных смесей сахаров, аминокислот и водорастворимых витаминов. Показано, что природа и структура полимера в функциональном слое влияет и на селективность, и на эффективность полярным соединениям в режиме гидрофильной хроматографии. Полученные фазы селективны и эффективны, они конкурируют с представленными на международном рынке и в зарубежной научной литературе.

Работа опубликована в Журнале аналитической химии, 77(9):849–860, 2022. DOI: [10.31857/S0044450222090109](https://doi.org/10.31857/S0044450222090109).

Попов А.С., Максимов Г.С., Шпигун О.А., член-корр. РАН, Чернобровкина А.В., к.х.н., chernobrovkina@analyt.chem.msu.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория хроматографии).

4. Ряд новых неподвижных фаз для жидкостной хроматографии гидрофильных взаимодействий (HILIC), содержащих как амидные, так и гидроксильные группы в функциональном лиганде, был получен многокомпонентной реакцией Уги на поверхности аминированного силикагеля. Лиганды были либо присоединены непосредственно к поверхности субстрата, либо разделены диглицидиловым эфиром 1,4-бутандиола (1,4-БДДГЭ) в качестве спейсера. Хроматографические параметры полученных стационарных фаз оценивали с помощью теста Танака и модельных смесей сахаров, аминокислот и водорастворимых витаминов. Сорбент, полученный прямой модификацией матрицы по реакции Уги, показал повышение гидрофильности по тесту Танака и высокую селективность по отношению ко всем анализам с эффективностью до 40000 тт/м. Было обеспечено разделение 9 сахаров за 12 минут, 7 аминокислот менее чем за 18 минут и 7 витаминов менее чем за 10 минут на колонке длиной всего 10 см. Был продемонстрирован и обсужден эффект введения 1,4-БДДГЭ в качестве спейсера между поверхностью матрицы и лигандом, образующимся в результате реакции Уги.

Работа опубликована в Journal of Chromatography A, page 462804, 2022. DOI: [10.1016/j.chroma.2022.462804](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.462804).

Чикурова Н.Ю., ассистент, chikurova.nu@yandex.ru, Шемякина А.О., Шпигун О.А., член-корр. РАН, Чернобровкина А.В., к.х.н. (МГУ им. М.В.

Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория хроматографии).

5. Проведено сравнение 4 аминофаз, представляющих собой партии 3-аминопропилсиликагеля с различным количеством привитых функциональных групп. Для оценки хроматографических свойств сорбентов использовали тест Танака для гидрофильных неподвижных фаз, а также изучали удерживание полярных веществ различных классов в гидрофильном режиме. Показано, что даже небольшие изменения в содержании азота между различными партиями 3-аминопропилсиликагеля оказывают существенное влияние на удерживание полярных аналитов. Продемонстрировано, что гидрофильность матрицы оказывает наибольшее воздействие на ее хроматографическое поведение, и ее оценка с помощью теста Танака является основой для выбора партии для разделения соединений конкретных классов полярных веществ или для дальнейшего модифицирования с целью получения новых фаз.

Чикурова Н.Ю., ассистент, chikurova.nu@yandex.ru, Шемякина А.О., Крыжановская Д.С., Шпигун О.А., член-корр. РАН, Чернобровкина А.В. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория хроматографии).

6. Получены новые сорбенты на основе силикагеля и полистирол-дивинилбензола (ПС-ДВБ) для гидрофильной хроматографии (ГИХ) с эремомицином в функциональных слоях. Хроматографические свойства новых сорбентов оценивали с использованием теста Танака для гидрофильных неподвижных фаз и путем изучения удерживания веществ различных классов в режимах ГИХ, хиральной и обращенно-фазовой хроматографии. Показано, что применение эремомицина для создания функциональных слоев приводит к увеличению гидрофильности сорбентов на разных типах матриц и позволяет экранировать их заряд. Возможно разделение 11 азотистых оснований, нуклеозидов с эффективностью до 25000 тт/м, 7 витаминов с эффективностью до 40000 тт/м на модифицированном сорбенте на основе аминопропилсиликагеля, а также реализация трех разных режимов ВЭЖХ на сорбенте с эремомицином на основе ПС-ДВБ.

Чикурова Н.Ю., ассистент, chikurova.nu@yandex.ru, Просунцова Д.С., Ставрианиди А.Н., к.х.н., stavrianidi.andrey@gmail.com; Староверов С.М., д.х.н.; Ананьева И.А., irishan@mail.ru; Смоленков А.Д.; Чернобровкина А.В., к.х.н., av-chernobrovkina@rambler.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория хроматографии).

7. Разработаны сорбенты на основе различных матриц – силикагеля и сополимеров стирола и дивинилбензола (ПС-ДВБ) – для определения аминокислот методом гидрофильной хроматомасс-спектрометрии. Выбран оптимальный вариант структуры функционального слоя в двух сериях полученных неподвижных фаз, обеспечивающий лучшую гидрофилизацию для каждой матрицы. Изучены механизмы удерживания, выбраны условия масс-спектрометрического детектирования, разделения и определения 16 аминокислот. Проведена оценка применимости полученных сорбентов и способа определения аминокислот к анализу почвенных экстрактов.

Чикурова Н.Ю., ассистент, chikurova.nu@yandex.ru; Горбовская А.В.; Ставрианиди А.Н., к.х.н., stavrianidi.andrey@gmail.com; Фёдорова Е.С.; Буряк А.К., член-корр. РАН; Ужель А.С.; Чернобровкина А.В., к.х.н. av-chernobrovkina@rambler.ru; Шпигун О.А., член-корр. РАН (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория хроматографии).

8. Синтезирован сорбент, состоящий из микрочастиц полистирола-дивинилбензола (ПС-ДВБ), модифицированных наночастицами золота (НЧЗ), стабилизированными липоевой кислотой, с привитым лизином. Были изучены его физико-химические и хроматографические свойства. На колонке с синтезированной неподвижной фазой было проведено экспрессное разделение энантиомеров ряда профенов. Была разработана методика синтеза НЧЗ, стабилизированных макроциклическим антибиотиком эремоницином, в боратном буферном растворе. Подобраны оптимальные условия синтеза. Полученные НЧЗ были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Синтезированные сорбенты охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, атомно-эмиссионной спектроскопии, элементного анализа, сканирующей электронной микроскопии,

спектроскопии диффузного отражения, низкотемпературной адсорбции азота. Установлены зависимости характеристик сорбентов от условий синтеза. Новые наногибридные материалы были использованы для создания хроматографических колонок. Проведён анализ ряда тестовых соединений, установлены хроматографические характеристики неподвижной фазы.

Ананьева И.А., к.х.н., irishan@mail.ru; Просунцова Д.С. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория хроматографии).

Хромато-масс-спектрометрия

1. Методом хромато-масс-спектрометрии проведено исследование примесного состава изотопно обогащенного германа $^{70}\text{GeH}_4$. Для разделения примесей использовали капиллярную адсорбционную колонку GS-GasPro 60 м × 0,32 мм с силикагелем в качестве сорбента, GS-CarbonPLOT 25 м × 0,32 мм × 0,25 мкм с углеродным сорбентом и 25 м × 0,26 мм, df = 0,25 мкм с сорбентом политриметилсилилпропином. Показано, что их применение позволяет достичь высокого разрешения хроматографируемых веществ. В германе установлены газы, входящие в состав атмосферы, углеводороды C₁–C₇, хлорсодержащие и кислородсодержащие углеводороды, серосодержащие вещества, гомологи и алкилпроизводные германа. Среди них большой набор ранее не определяемых веществ. В результате изучения состава их масс-спектров впервые получены и описаны отсутствующие в литературных источниках масс-спектры примесей $^{70}\text{GeC}_3\text{H}_{10}$ и $^{70}\text{GeC}_4\text{H}_{12}$. Определены концентрации примесей в высокочистом германе, а также их распределение по фракциям, выделенных в ходе его ректификационной очистки. Пределы обнаружения установленных веществ составили $2 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ мол. %.

Созин А.Ю., д.х.н., Sozin@ihps-nnov.ru (Институт химии высокочистых веществ РАН, г. Нижний Новгород).

2. Методом хромато-масс-спектрометрии исследован примесный состав GeF_4 с естественным содержанием изотопов и обогащенным изотопом ^{72}Ge . Предложено проведение пробоподготовки образцов путём химического удаления вещества-основы и криогенного концентрирования примесей. Это позволило исключить попадание GeF_4 в хромато-масс-спектрометр, а также повысить чувствительность и надёжность

определения примесей. Расширены сведения о примесном составе тетрафторида германия. В GeF_4 и $^{72}\text{GeF}_4$ установлено присутствие постоянных газов, предельных и непредельных углеводородов $\text{C}_3\text{--C}_9$, фреонов, алкилфторсиланов, фторхлоргерманов, тетрафторида кремния, тетрахлорида германия. Идентифицировано 32 примесных вещества, 29 из них - впервые. Установлено различие их состава в GeF_4 и $^{72}\text{GeF}_4$, обусловленное использованием ультрацентрифужного оборудования.

Сорочкина Т.Г., Sorochkina@ihps-nnov.ru (Институт химии высокочистых веществ РАН, г. Нижний Новгород).

3. ¹Дан обзор, в котором рассмотрены возможности метода пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии (Py-GC-MS) в идентификации и контроле качества полимеров и композитов на их основе, используемых в строительных материалах, в определении теплофизических характеристик высокомолекулярных соединений, их молекулярно-массового распределения, в установлении строения структурных звеньев гомо- и гетерополимеров, в идентификации присадок, используемых в полимерных материалах, в контроле качества и безопасности изделий из полимеров.

Применение пиролитической хромато-масс-спектрометрии в контроле качества строительных полимеров и композитов / О. Б. Рудаков, А. М. Хорохордин, Я. О. Рудаков, Е. А. Хорохордина // Строительные материалы. – 2022. – № 8. – С. 65-69. – DOI 10.31659/0585-430X-2022-805-8-65-69.

²Разработаны экспрессные способы определения метанола и кротонового альдегида в спиртных напитках с применением газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) дистиллятов, полученных при перегонке этанола из анализируемого напитка. Разработки направлены на решение задачи совершенствования аналитического контроля качества и безопасности алкогольной продукции. Анализ выполняли методом ГХ-МС на газовом хроматографе Agilent 8890, оснащённом масс-селективным детектором модель 5977В, капиллярной колонкой высокой полярности HP-FFAP длиной колонки 50 м. Новые экспрессные методики могут быть использованы в качестве референтных.

Экспрессное определение метанола в спиртных напитках методом газовой хромато-масс-спектрометрии / О. Б. Рудаков, Н. В. Шелехова, Я. О.

Рудаков [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2022. – Т. 22. – № 2. – С. 116-125. – DOI 10.17308/sorpchrom.2022.22/9214.

Экспрессное определение кротонового альдегида в спиртных напитках методом газовой хромато-масс-спектрометрии / О. Б. Рудаков **Error! Bookmark not defined.**, Н. В. Шелехова, Я. О. Рудаков [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2022. – Т. 22. – № 5. С. 580-590. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10649>.

^{1,2}Рудаков О.Б. д.х.н., профессор, rudakov@vgasu.vrn.ru (Воронежский государственный технический университет, кафедра химии и химической технологии материалов); ² Шелехова Н.В. (ВНИИПБТ - филиал ФГБУН "Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи", лаборатория хроматографии, Москва).

4. Завершен цикл работ по характеристике особенностей газохроматографического разделения и идентификации нестабильных органических соединений. Показано, что моноалкиловые эфиры алифатических дикарбоновых кислот (моноалкилалкандикарбоксилаты) нестабильны в реакционных смесях (диспропорционируют с образованием диалкилалкандикарбоксилатов), но устойчивы в ходе газохроматографического разделения. Определены индексы удерживания 48 соединений этого класса на стандартной неподвижной фазе; рассмотрены возможности их хромато-масс-спектрометрической идентификации.

Статья опубликована в журнале «Масс-спектрометрия», № 3, 2022 г.

Зенкевич И.Г., д.х.н., профессор, izenkevich@yandex.ru; Елисеенков Е.В. (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, лаборатория газовой хроматографии).

5. Образцы растений являются потенциальными источниками физиологически активных вторичных метаболитов и их классификация является чрезвычайно важной задачей традиционной медицины и других областей исследований. При производстве растительных лекарственных средств могут использоваться различные части растений одного или родственных видов. Использование высокоинформативных и относительно легкодоступных инструментов, таких как жидкостная хроматография и масс-спектрометрия низкого разрешения, помогает решить эти задачи с помощью

дактилоскопического анализа. В проведенном исследовании для выявления специфических особенностей частей растений для 20 видов из одного семейства (Ariaceae) были предложены два подхода – на основе развертки тензора данных и получения квадратных картированных изображений ВЭЖХ-МС данных. В обоих случаях применялась минимальная предварительная обработка сырых данных, включающая масштабирование осей времени и m/z , а также отсечение некоторых неинформативных областей. Восемь маркерных соединений, принадлежащих к хлорофиллам, липидам и кумариновым апиоглюкозидам, были предварительно идентифицированы как характерные маркеры групп образцов: корни, стебли, листья и плоды. Впервые было реализовано несколько разных способов аугментации ВЭЖХ-МС данных. Предлагаемые подходы просты, информативны, экономичны и могут быть применены к широкому кругу метаболомных задач.

Статья опубликована в Metabolites. 2022. Vol. 12, № 10. P. 993. <http://dx.doi.org/10.3390/metabo12100993>.

Ограниченная доступность индивидуальных стандартов является узким местом в системе контроля качества функциональных пищевых продуктов и натуральных лекарственных средств. Возможной альтернативой в этом случае является использование стандартных смесей или вторичных стандартов. В проведенном исследовании ранее примененная для ВЭЖХ-УФ-анализа стратегия стандартизованного эталонного экстракта была адаптирована и впервые применена для ВЭЖХ-МС определения гинсенозидов женьшеня. Разработанный способ с применением эталонного экстракта сравнивали с методом внешнего стандарта, и полученная разница была в диапазоне 5-10%. Матричные эффекты для разведенных образцов этанольных настоек женьшеня и эталонного экстракта *Panax quinquefolius* L., определенные методом добавок, находились в диапазоне 85-115% и 80-126% соответственно и также положительно коррелировали с концентрацией гинсенозида. Одиннадцать партий настоек женьшеня от разных производителей были проанализированы с использованием предложенного способа. Результаты этого исследования демонстрируют, что применение такой стратегии в ВЭЖХ-МС может минимизировать ошибку, связанную с эффектом матрицы, в дополнение к экономически эффективному контролю качества растительных продуктов, продуктов питания и традиционных лекарств.

Статья опубликована в *Phytochemical Analysis*. 2022. Vol. 33, № 6. P. 838–850. <http://dx.doi.org/10.1002/pca.3133>.

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

6. Отравляющие вещества нервно-паралитического действия являются фосфорорганическими соединениями наивысшей токсичности и опасности. Производство, транспортировка и использование этих веществ запрещены Организацией по запрещению химического оружия. Любой факт предполагаемого применения нервно-паралитических отравляющих веществ является преступлением против человечества и должен быть детально расследован мировым сообществом. Для этого хорошо изучены такие объекты анализа, как биологические жидкости (моча, кровь) и объекты внешней среды (вода, почва). Настоящее исследование демонстрирует возможность использования растений в качестве удобного материала для ретроспективного анализа. В качестве метаболитов нервно-паралитических агентов были выбраны метилфосфоновая кислота и некоторые ее алкиловые эфиры (этиловый, изопропиловый, изобутиловый, циклогексиловый, пинаколиловый). В качестве носителя маркеров использовали *Nedera Helix*, произрастающую в почве. Выбранные маркеры однократно вводили в почву и отслеживали их содержание в растении и почве в течение 4 недель. Был применен быстрый и простой способ гомогенизации образца жидким азотом с последующей ультразвуковой жидкостной экстракцией. Был валидирован разработанный подход ВЭЖХ-МС/МС с использованием дейтерированных внутренних стандартов для количественного анализа. В ходе исследований было установлено, что все исследованные маркеры нервно-паралитических агентов могут быть обнаружены и определены как в почве, так и в растении в течение как минимум одного месяца. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования растений в качестве дополнительных объектов анализа при расследовании инцидентов с применением боевых отравляющих веществ.

Родин И.А., д.х.н., профессор igorrodin@yandex.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория масс-спектрометрии).

7. С использованием 5-нитро-2-фуральдегида в качестве нового дериватизирующего агента предложен способ быстрой пробоподготовки образцов пищевых продуктов при определении в них метаболитов нитрофуранов методом ВЭЖХ-МС/МС. На примере образцов мяса кур-бройлеров, получавших в течение 10 дней нитрофураны, показано, что в термостатированной ультразвуковой бане время гидролиза-дериватизации можно значительно уменьшить за счет повышения температуры до 80°C и концентрации соляной кислоты до 0.5 М. Проведено определение метаболитов фуралтадона, фуразолидона, нитрофурантоина и нитрофуразона в курином мясе, печени, желудках и сердце кур с использованием разработанного способа и официальной методики. Предложенный способ обеспечивает количественное выделение метаболитов.

Разработан количественный мультиклассовый многокомпонентный аналитический метод определения ветеринарных препаратов в молоке методом ВЭЖХ-МС/МС. Всего исследовано 132 ветеринарных препарата, относящихся к 15 классам, включая сульфаниламиды, β -лактамы, тетрациклины, хинолоны, макролиды, нитрофураны, нитроимидазолы, фениколы, линкозамиды, плевромутилины, макроциклилактоны, хиноксалиновые антибиотики, бензимидазолы, антигельминтные препараты, кокцидиостатики и некоторые другие. Разработана процедура магнитной твердофазной экстракции с использованием магнитного сверхсшитого полистирола для пробоподготовки образцов перед ВЭЖХ-МС/МС анализом без этапа депротеинизации. Относительные стандартные отклонения менее 0.2, а пределы определения варьировались от 0.05 до 1 мкг/кг. Методика применена к реальным образцам молока, в которых обнаружены следовые количества некоторых ветеринарных препаратов.

Толмачева В.В., к.х.н., nikatolm@mail.ru; Дмитриенко С.Г., д.х.н., профессор, dmitrienko@analyt.chem.msu.ru; Апяри В.В., д.х.н., apyari@mail.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования).

8. Получены хроматографические профили аминокислот для образцов сывороток крови пациенток с миомой матки (n=30) и пациенток с эндометриозом (n=30). Анализируемые объекты – образцы сыворотки крови, предоставленные Национальным медицинским исследовательским центром имени В. А. Алмазова (эндометриоз, n=30) и миома матки, n=30). Основные

классы соединений, к которым относятся важные для эндометриоза метаболиты, – аминокислоты и низко- и высокомолекулярные карбоновые кислоты. Определение аминокислот проведено в виде их N-дансилпроизводных, конверсия близка к количественной. Пробоподготовка включала осаждение белков 5%-ным раствором хлорной кислоты, центрифугирование раствора и нейтрализацию кислоты. В супернатант вводили норлейцин в качестве внутреннего стандарта и проводили дериватизацию раствором дансилхлорида при 75°C в течение 15 мин с последующим анализом образцов методом ОФ-ВЭЖХ с МС детектированием. Условия дериватизации оптимизировали методом дизайна эксперимента. При определении низких концентраций аминокислот (0,1-10 нг/мл) наблюдалось нарушение стабильности ионизации их производных, что явилось причиной нелинейного отклика детектора в этом диапазоне концентраций. Количественный анализ проводили методом абсолютной градуировки. Линейность соблюдалась во всем диапазоне (50 нг/мл – 0,5 мкг/мл). Пределы количественного определения составили 0.5-2.5 мкг/мл.

Хроматографическое определение органических кислот в образцах сыворотки крови больных с эндометриозом. Одна из решаемых задач - поиск высокочувствительного определения низко- и высокомолекулярных органических кислот – маркеров воспалительных процессов – и получение характеристических профилей в образцах сыворотки крови больных с диагнозом эндометриоз и миома матки. При определении высокомолекулярных жирных кислот пробоподготовка включала введение внутреннего стандарта – трикозановой кислоты, метанолиз карбоновых кислот, экстракцию дериватов в гексан с последующим ГХ-МС анализом. Методом ГХ/МС выявлены аналитические возможности определения и низкомолекулярных жирных кислот (НЖКК), В качестве силилирующего агента использован N-метил-N-(триметилсилил)-трифторацетамид (МСТФА). Перед силилированием необходимо было провести превращение кетогрупп в метоксимные (*двойная дериватизация*). Найдены условия дериватизации: реакция с O-метоксиамином 25 мин при 80°C; реакция с МСТФА 35 мин при 80°C. Данный подход позволяет с высокой селективностью и чувствительностью определять НМЖК с числом атомов углерода больше четырех, гидроксикарбоновые и дикарбоновые кислоты, аминокислоты, а также углеводы в биологических объектах, однако, не подходит для определения НМЖК (C1-C4).

L. A. Kartsova, E.A.Bessonova, V. A. Deev, E. A. Kolobova. *Current role of modern chromatography with mass spectrometry and nuclear magnetic resonance spectroscopy in the investigation of biomarkers of endometriosis. Journal Critical Reviews in Analytical Chemistry.* ISSN: 1547-6510/ Article DOI: 10.1080/10408347.2022.2156770/ Q 1.

Целевое профилирование растительных объектов и идентификация хроматографических профилей фенольных соединений биотехнологического сырья *Iris sibirica* L., выращенного на питательных средах с различным фитогормональным составом. Ранее методом ВЭЖХ-МС/МС-QTOF с электрораспылительной ионизацией при положительной и отрицательной полярности получены характеристические профили биотехнологического сырья *Iris sibirica* L., выращенного в аэропоники и на питательных средах с различным содержанием цитокинина 6-бензиламинопурина (6-БАП) и ауксина α -нафтилуксусной кислоты (α -НУК). Содержание 6-БАП варьировалось от 1 до 10 мкМ; ауксина – 0 и 1 мкМ (Рис). Растения, выращенные на средах с добавкой 1 мкМ 6-БАП, выступали в качестве контроля. Одна из нерешенных ранее задач – идентификация компонентов профилей, что выполнено в текущем году. В экстрактах биотехнологического сырья *Iris sibirica* L. **идентифицировано 37 соединений фенольной природы**; построены зависимости их накопления от состава питательной среды; предложены оптимальные условия выращивания биотехнологического сырья.

Идентификацию основных фенольных соединений проводили как с помощью базы данных растительных метаболитов Bruker, так и сопоставлением точных масс молекулярных ионов $[M+H]^+$ и $[M-H]^-$, спектров MS^2 , значений времён удерживания. MS^2 спектры О-гликозидов флавоноидов содержат характеристичные сигналы фрагментарных ионов с разницей масс 162 Да, что соответствует потере одного или нескольких остатков гексоз. Потеря фрагмента массой 146 Да указывает на остатки рамнозы или кумаровых кислот. Для С-гликозидов флавоноидов в MS^2 спектре присутствуют характерные сигналы масс 90 Да и 120 Да. В экстрактах листьев *I. sibirica* L. обнаружено 37 метаболитов (табл.8), относящихся к следующим группам: О-гликозиды флавоноидов, С-гликозиды флавоноидов, изофлавоноиды и их производные, ксантоны, флавоны и флавон-3-олы. Изофлавоноиды - основная группа полифенолов, присутствующая в высоких концентрациях в экстрактах листьев *I. sibirica* L.

Оптимизацию условий экстракции аминокислот из листьев *I. sibirica* L проводили на основе дизайна эксперимента. Выбраны наиболее значимые

факторы, влияющие на извлечение аминокислот и диапазон варьирования: содержание метанола в экстрагенте (0-50 %, объемн.), время экстракции (20-60 мин), температура (70-100 °С) и объем добавляемой конц. соляной кислоты (10-100 мкл). Получены зависимости площадей хроматографических пиков каждой из аминокислот от исследуемых факторов. На основании графиков Парето выявлены значения доминирующих факторов: содержание метанола в экстрагенте (50%), температура (70 °С), концентрация кислоты (100 мкл HCl). В выбранных условиях получены характеристические профили аминокислот в биотехнологическом растительном сырье *I. sibirica* L. При анализе профилей с одинаковым содержанием 6-БАП обнаружено, что введение 1-НУК существенно увеличивает содержание каждой аминокислоты. Это коррелирует и с усилением биосинтеза агликонов флавоноидов.

Karpitskiy D.A., Bessonova E.A., Kartsova L.A., Tikhomirova L.I. Development of approach for flavonoid profiling of biotechnological raw materials Iris sibirica L. by HPLC with high-resolution tandem mass spectrometry. Phytochemical Analysis. 2022. V. 33. I. 6. 869-878. 10.1002/pca.3135, IF=3.024, Electronic ISSN: 1099-1565, Print ISSN 0958-0344 Q2.

Карпицкий Д.А., Бессонова Е.А., Карцова Л.А. Выбор стратегии получения метаболических профилей флавоноидов, аминокислот и органических кислот в биотехнологическом сырье Iris sibirica L. методами хроматографии и капиллярного электрофореза. Тезисы докладов, представленных на IV Съезде аналитиков России. 26-30 сентября 2022. С 60. ISBN 978-5-905049-27-9.

Карпицкий Д.А. Изучение профилей полифенолов биотехнологического сырья Iris sibirica L. методом ВЭЖХ-МС/МС. Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов – 2022», секция «Химия» 11-22 апреля 2022. С 48. ISBN 978-5-00204-190-9.

Карцова А.А., д.х.н., профессор, kartsova@gmail.com (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра органической химии, лаборатория хроматографии).

9. Представлен новый метод твердофазной аналитической дериватизации (SPAD) —гибридный метод подготовки проб, сочетающий очистку и предварительное концентрирование пробы за один этап, основанный на получении триметилсилильных (ТМС) производных стероидных гормонов (тестостерон, эстрон, ДГТ, эстриол, эстрадиол и

прогестерон) в картриджах Phenomenex Strata C18-E. Метод разработан и применен для определения аналитов методом ГХ-МС/МС в образцах мочи человека. Предложенная процедура позволяет обнаруживать и количественно определять стероиды с пределами 1,0–2,5 и 2,5–5 нг/мл соответственно. Эти характеристики сравнимы с полученными при традиционной жидкостно-жидкостной экстракции, а извлечение аналитов в предлагаемой методике выше. Основными преимуществами SPAD являются короткое время дериватизации, высокая эффективность и возможность автоматизации процедуры. Показана возможность применения твердофазной аналитической дериватизации для определения семи стероидных гормонов (тестостерона, дигидротестостерона, кортизона, кортизола, прогестерона, 11 α -гидроксипрогестерона и эстрогена) в моче человека.

Temerdashev A., Nesterenko P., Dmitrieva E., Zhurkina K., Feng, Y.-Q. GC-MS/MS Determination of Steroid Hormones in Urine Using Solid-Phase Derivatization as an Alternative to Conventional Methods //Molecules, 2022, 27(18), 5796.

Dmitrieva E.V., Temerdashev A.Z., Zorina, M.O., Feng Y.-Q., Nesterenko P.N. Solid-phase analytical derivatization as a tool for the quantification of steroid hormones in human urine with HPLC-Q-ToF detection // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2022, 214, 114736.

Разработан способ одновременного определения стероидных гормонов различных классов (андрогенов, прогестининов и глюкокортикоидов) в слюне человека с использованием жидкостно-жидкостной экстракции и детектированием методом ультравысокоэффективной жидкостной хроматографии–тандемной масс-спектрометрии. Наиболее подходящим растворителем для извлечения целевых аналитов определен метил-трет-бутиловый эфир. Объем экстрагента и другие факторы, влияющие на извлечение аналитов из анализируемой матрицы, оптимизировали с применением многофакторного анализа (план Бокса–Бенкена). В оптимальных условиях степени извлечения аналитов составили более 90%, а пределы обнаружения лежали в диапазоне 50–250 пг/мл, указывающие на высокую чувствительность предложенной методики.

Дмитриева Е.В., Темердашев А.З. Определение стероидных гормонов в слюне человека методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным масс-спектрометрическим детектированием // Журнал аналитической химии. 2022. Т. 77. № 12. С. 1073-1079.

Исследованы профили летучих органических соединений из выдыхаемого воздуха пациентов со злокачественными и доброкачественными образованиями до и после оперативного вмешательства. Характер изменений качественного состава выдыхаемого воздуха после операции идентичен для доброкачественных и злокачественных опухолей, однако соотношения площадей пиков некоторых компонентов, которые статистически значимо изменялись после операции, отличались у пациентов со злокачественными и доброкачественными образованиями.

Гашимова Э.М., Темердашев А.З., Порханов В.А., Поляков И.С., Перунов Д.В. Сравнительная характеристика до- и послеоперационных профилей летучих органических соединений из выдыхаемого воздуха пациентов с раком легких и с доброкачественными опухолями // Журнал аналитической химии. 2022. Т. 77. № 12. С. 1087-1093.

В представленном обзоре рассмотрены известные способы определения ЛОС в выдыхаемом воздухе, способы отбора и хранения образцов, концентрирования ЛОС, статистической обработки полученных данных, оценены их преимущества и недостатки. Обобщен перечень основных биомаркеров рака легких. Обсуждены основные проблемы, препятствующие внедрению анализа выдыхаемого воздуха в клиническую практику.

Гашимова Э.М., Темердашев А.З., Порханов В.А., Поляков И.С., Перунов Д.В. Летучие органические соединения в выдыхаемом воздухе как биомаркеры рака легких. Достижения и возможные проблемы // Журнал аналитической химии. 2022. Т. 77. № 7. С. 585-615.

Темердашев А.З., д.х.н., доцент, TemerdashevAZ@gmail.com (Кубанский государственный университет, кафедра аналитической химии, Краснодар).

10. Рассмотрена возможность хромато-масс-спектрометрического определения полиароматических углеводородов (ПАУ) в почвах и донных отложениях с применением пробоподготовки с извлечением аналитов в растворитель и одновременной очисткой экстрактов посредством дисперсионной твердофазной экстракции (QuEChERS). Для минимизации влияния матричных эффектов оптимизированы условия пробоподготовки, изучено ультразвуковое воздействие на извлечение аналитов. Степень извлечения ПАУ из песка и илистых донных отложений варьировала в

пределах 80–105%, суглинистых почв – 60–99%. Показано, что пробоподготовка по технике QuEChERS способствует более длительной эксплуатации оборудования с сохранением чувствительности детектирования аналитов. Методика апробирована на образце почвы, отобранной на территории Таманского терминала навалочных грузов.

Темердашев З.А., Мусорина Т.Н., Овсеян С.К., Корпакова И.Г. Хромато-масс-спектрометрическое определение полициклических ароматических углеводов в почвах и донных отложениях с пробоподготовкой по технике QUECHERS // Журнал аналитической химии. 2022. Т. 77. № 5. С. 462-470.

Темердашев З.А., д.х.н., профессор, temza@kubsu.ru (Кубанский государственный университет, кафедра аналитической химии).

11. *Применение ВЭЖХ-ИСП-АЭС для изучения состава смесей полиоксометаллатов благородных металлов, полученных в процессе неорганического синтеза.* Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют обширную, чрезвычайно разнообразную и сложную область современной координационной химии. Гибкость и изменчивость структур ПОМ в растворах открывают возможности для получения многочисленных комплексов с гетерометаллами, металлоорганическими фрагментами, кластерами, супрамолекулярными системами. Современный интерес к синтезу таких гибридных ПОМ, содержащих благородные металлы, обусловлен перспективами их использования в катализе (окисление органических субстратов, расщепление воды и т.д.).

Для исследования поведения в растворе нового гибридного полиоксометаллата, обладающим наибольшим среди всех известных ПОМ содержанием платины и полученного при координации Pt(IV) к макроциклическому кавитанду $\{P_8W_{48}\}$, использовали гибридный метод анализа, сочетающий высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) с атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). На ВЭЖХ-ИСП-АЭС хроматограмме зарегистрированы два перекрывающихся пика с атомными отношениями вольфрама к платине, равными 8 и 9,5, соответственно. Установлено, что в растворе присутствуют две равновесные формы $[\{Pt(OH)_3(H_2O)\}_6P_8W_{48}O_{184}]^{34-}$ и $[\{Pt(OH)_3(H_2O)\}_5P_8W_{48}O_{184}]^{35-}$.

Таким образом, методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС получена информация о комплексных формах и их стабильности в растворах. Впервые исследованы полиядерные комплексы тиолатов серебра.

Сапрыкин А.И., д.т.н., профессор, saprykin@niic.nsc.ru (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Аналитическая лаборатория, Новосибирск).

Тонкослойная хроматография

1. Разработан способ идентификации и количественного определения азокрасителей в безалкогольных напитках с помощью ТСХ с применением компьютерной денситометрии. Программа «ТСХ-менеджер», которая аналогична работе двухлучевого денситометра, позволяет обрабатывать графические файлы в формате jpeg. В ходе исследования установлено, что экстракция азокрасителей оксидом алюминия при pH 2 позволяет селективно извлекать их из водных растворов при полноте сорбции >92%.

Хальзова С.А., к.х.н., инженер по промстокам (МУП «Очистные сооружения» Борисоглебского городского округа Воронежской области); Зяблов А.Н., д.х.н., доцент, alex-n-z@yandex.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

2. Собраны, обобщены и проанализированы данные литературы по разделению и определению сапонинов методом жидкостной хроматографии (ЖХ). Методами планарной и колоночной ЖХ на примере олеаноловой, глицирризиновой кислот и хедеракозида предложены и развиты подходы к совершенствованию хроматографических методов анализа, основанные на использовании модифицированных (гибридных) мицеллярных подвижных фаз, содержащих органический растворитель и мицеллы катионных, анионных и неионных ПАВ. Показано, что использование модифицированных мицеллярных элюентов и обращенно-фазовой неподвижной фазы RP-18 позволяет в 2-3 раза улучшить эффективность и в 5-7 раз селективность разделения аналитов, а также в 2-3 раза повысить чувствительность их определения, по сравнению с водно-органическими элюентами. В варианте обращенно-фазовой ТСХ в модифицированных мицеллярных подвижных фазах, содержащих ДДС, разработаны методики

раздельного определения перечисленных сапонинов в фармацевтических препаратах и пищевых продуктах со значением Sr 0.01-0.02.

Сумина Е.Г., д.х.н., профессор, suminaeg@yandex.ru (Саратовский государственный университет, кафедра аналитической химии и химической экологии).

Капиллярный электрофорез

1. Методом капиллярного электрофореза выявлены (КЭ) аналитические характеристики нового синтезированного нами **хирального селектора** 1-бутил-3-β-циклодекстрин имидазолий тозилата (1-Bu-3-β-CDIm) в составе фонового электролита при разделении рацематов кислотных нестероидных противовоспалительных средств – кетопрофена и кеторолака. Предложены условия онлайн концентрирования энантиомеров. Выбранные условия апробированы при определении энантиомеров кеторолака в плазме крови человека через 45 мин после приема таблеток «Кеторол экспресс», представляющей собой рацемат. Найденные значения – 610-660 нг/мл для R-энантиомера и 280-380 нг/мл для S энантиомера кеторолака. Для оценки правильности предложенного подхода кеторолака те же образцы плазмы анализировали методом ОФ ВЭЖХ-УФ, и найденные значения общей концентрации энантиомеров сравнивали с суммой концентраций энантиомеров, полученной методом КЭ.

Kravchenko A.V., Kolobova E.A., Kechin A.A., Kartsova L.A. Development of a capillary electrophoretic method for determination of ketorolac enantiomers in human plasma using cationic β-cyclodextrin derivative as a chiral selector. Journal of Separation Science in press. doi: 10.1002/jssc.202200601, IF=3.614, Online ISSN:1615-9314, Q2.

Выявлены новые подходы при определении высокополярных и гидрофильных аналитов с использованием **ионных жидкостей в качестве модификаторов стенок кварцевого капилляра**, формирующих режим гидрофильной капиллярной электрохроматографии. Возможность высокоселективного анализа ранее продемонстрирована нами на примере основных аналитов – катехоламинов. В текущем году выявлены аналитические возможности таких покрытий для совместного разделения 17 кислотных и основных лекарственных препаратов (фенил- и

индолкарбоновых кислот). Выявлено влияние рН и ионной силы ФЭ на селективность разделения аналитов.

Кравченко А.В., Колобова Е.А., Карцова Л.А. Катионные модификаторы на основе имидазола для разделения и концентрирования биологически активных соединений методом капиллярного электрофореза. Тезисы докладов, представленных на IV Съезде аналитиков России, (26-30 сентября 2022 г., г. Москва) ISBN 978-5-905049-27-9, С 188.

Разработаны условия **формирования трёхслойных** физически-адсорбированных **покрытий** стенок кварцевого капилляра **на основе цитрат-стабилизированных наночастиц золота (НЧЗ) совместно с полимером** поли(диаллилдиметиламмоний хлоридом) (ПДАДМАХ). Полученные трёхслойные покрытия характеризуются высокой стабильностью в широком диапазоне рН 2-10, что выгодно отличает их от монослойных, нестабильных в щелочных средах. Показано, что сочетание свойств НЧЗ и положительно заряженного полимера приводит к увеличению селективности разделения аналитов. Присутствие НЧЗ в трёхслойном покрытии полимер-НЧЗ-полимер обеспечило полное разделение 16 карбоновых кислот, чего не удавалось достичь при использовании однослойных ПДАДМАХ-покрытий. Для трёхслойного покрытия предложены условия он-лайн концентрирования карбоновых кислот при их **определении в сыворотке крови** (стэкинг с усилением поля с водной «пробкой»), позволяющие снижать ПО аналитов в 20 раз (см. приложенный файл).

Д. В. Макеева, К. С. Антипова, Е. В. Соловьева, В.П. Моргачева, Л.А. Карцова. Полислойные покрытия на основе цитрат-стабилизированных наночастиц золота и полидиаллилдиметиламмоний хлорида для электрофоретического разделения карбоновых кислот.

Исследованы возможности профилирования биологически активных соединений в режиме косвенного электрофоретического УФ детектирования при совместном определении аналитов, в молекулах которых отсутствуют хромофорные группы: аминокислот, органических кислот и углеводов. Изучены факторы, влияющие на селективность разделения: природа поглощающей добавки, концентрация, рН и природа модификатора фонового электролита. Условия КЭ: фоновый электролит 10 мМ бензойная кислота, рН 12,1, доведённая раствором NaOH, 0,5 мМ ЦТАБ; ввод пробы 5 с 30 мбар, -20 кВ, 220 нм (Рис. 1).

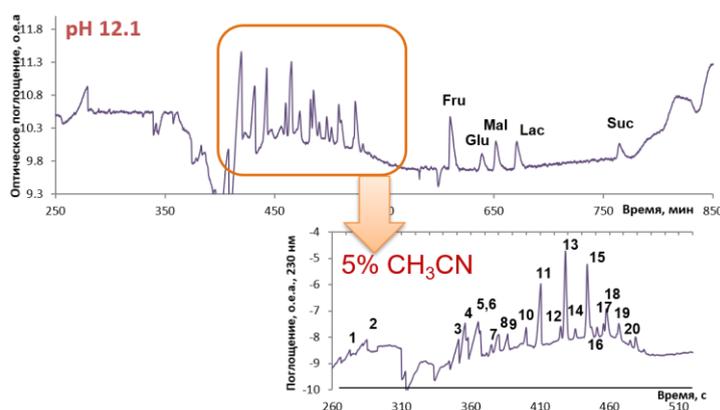


Рис. 1. Влияние добавки ацетонитрила в состав ФЭ на селективность электрофоретического разделения смеси стандартов органических кислот, аминокислот и углеводов в условиях косвенного детектирования. Fru – фруктоза, Glu – глюкоза, Mal – мальтоза, Lac – лактоза, Suc – сахароза, 1 – муравьиная кислота, 2 – щавелевая кислота, 3 – яблочная кислота, 4 – янтарная кислота, 5 – лимонная кислота, 6 – уксусная кислота, 7 – непотеиногенная аминокислота, 8 – аспарагиновая кислота, 9 – глутаминовая кислота, 10 – глицин, 11 – молочная кислота, 12 – аланин, 13 – масляная кислота, 14 – серин, 15 – валериановая кислота, 16 – аспарагин, 17 – треонин, 18 – пролин, 19 – непотеиногенная аминокислота, 20 – непотеиногенная аминокислота.

Карцова А.А., д.х.н., профессор, kartsova@gmail.com (Санкт-Петербургский университет, Институт химии, кафедра органической химии, лаборатория хроматографии).

2. С применением метода капиллярного электрофореза при использовании различных математических моделей измерены константы ионизации глицина, его ди- и трипептида. Разработана методика определения констант устойчивости комплексов, образуемых ими с ионами меди(II). Установлено образование комплексов состава металл:лиганд = 1:1 и 1:2. Установлено, что увеличение длины цепи в структуре молекулы в ряду глицин – глицилглицин – диглицилглицин приводит к увеличению констант кислотной диссоциации и констант основности аминогруппы, а также к уменьшению устойчивости комплексов.

Предложен способ определения 20 свободных протеиногенных аминокислот в водных растворах методом капиллярного зонного электрофореза с использованием тетраборатного фонового электролита с

добавлением β -циклодекстрина. Выбраны оптимальные значения pH и концентрации фонового электролита, длины волны детектирования, температуры и величины ввода пробы. Значения пределов обнаружения составили от $7 \cdot 10^{-7}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, предел определения от $8 \cdot 10^{-7}$ до $6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, градуировочные графики линейны до концентраций $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.

Разработана методика определения 20 свободных протеиногенных аминокислот методом лигандообменного капиллярного электрофореза, основанная на образовании комплексов аминокислот с катионами меди (II). Для повышения селективности разделения в фоновый электролит добавляли β -циклодекстрин. Оптимизированы состав фонового электролита (pH, общая концентрация кислоты, соли меди (II) и β -циклодекстрина), длина волны детектирования, температура анализа, способ и время ввода пробы. В выбранных условиях электрофоретических исследований были построены градуировочные графики для определения 20 аминокислот. Графики линейны до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Пределы обнаружения аминокислот составляют от $2 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, пределы определения – от $1 \cdot 10^{-6}$ до $8 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Показана возможность применения методики для анализа плазмы крови.

Лебедева Е.Л., к.х.н., swan-24@mail.ru (Уральский ФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, кафедра аналитической химии и химии окружающей среды).

3. Обоснована целесообразность применения теобромина и теофиллина в качестве веществ - маркеров, характеризующих качество чая. Изучены достоинства и ограничения электрофоретических методов определения теобромина (ТБ) и теофиллина (ТФ) в чайной продукции. Проведены экспериментальные исследования по разработке методики определения ТБ и ТФ в черном чае методом капиллярного зонного электрофореза с применением процедуры *он-лайн* концентрирования аналитов – стэкинга с большим объемом образца (LVSS-K3Э-УФ). Оптимизированы условия разделения аналитов и предложены условия их концентрирования в капилляре. В выбранных условиях факторы эффективности концентрирования теобромина и теофиллина составили 28 и 38, соответственно, время анализа - 22 мин. Оценены метрологические характеристики разработанной методики. При определении ТБ (в диапазоне

0.04 – 4.0 мг/г чая) и ТФ (в диапазоне 0.04 – 1.0 мг/г) в чае относительное стандартное отклонение результатов определения аналитов $\sigma(\Delta)$ составляет 7 и 12 %, соответственно. Содержания аналитов в различных образцах черного чая, полученные по разработанной методике, варьируются в диапазонах от 0.14 до 2.32 мг/г для ТБ и от «< 0.040» до 0.15 мг/г для ТФ.

Цюпко Т.Г., д.х.н., профессор, tsytko@inbox.ru (Кубанский государственный университет, кафедра аналитической химии, Краснодар).

Другие хроматографические методы

1. Совместно с сотрудниками лаборатории электрохимических методов (Никитина В.Н.) продолжены работы по изучению механизма удерживания гидрофильных аналитов на сорбенте Nupercarb. Использовали ранее разработанную нами установку, позволяющую проводить ВЭЖХ разделение при приложенном к сорбенту электрическом потенциале. Предложен способ получения зависимости времени удерживания аналита от потенциала разомкнутой цепи, позволяющий сократить в несколько раз длительность эксперимента по сравнению с описанным в литературе за счет проведения хроматографических экспериментов до окончания изменения свойств сорбента под действием приложенного постоянного потенциала. Текущий потенциал сорбента измеряется в промежутках между регистрацией хроматограмм как потенциал разомкнутой цепи. Получены данные по удерживанию заряженных и незаряженных органических аналитов на сорбенте Nupercarb в диапазоне потенциалов разомкнутой цепи от –110 до +300 мВ. Показано, что для заряженных аналитов тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg k - E_{OCP}$ (потенциал разомкнутой цепи) приблизительно соответствует заряду аналита, а для незаряженных аналитов меньше единицы, но статистически значимо отличается от нуля.

Статкус М.А., к.х.н., mstatkus@gmail.com; (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования, лаборатория электрохимических методов).

2. Продолжены работы, посвященные сорбции β -каротина мезопористыми материалами типа МСМ-41. Изучено изменение селективности наноструктурированных сорбентов к целевому компоненту

при варьировании источника кремнезема в процессе синтеза. Установлено преимущество средства сорбентов, синтезированных из смесей содержащих в качестве матрицы предшественника тетраэтоксисилан по сравнению с образцами, на основе Ludox HS-40, по отношению к паналиту.

Беланова Н.А., к.х.н., belanovana@mail.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

Электрохимические методы

Потенциометрия. Ионоселективные электроды

1. Разработаны и изучены угольно-пастовые медьселективные ионоселективные электроды на основе медьсодержащих ниобатов стронция состава $\text{Sr}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x = 0,1; 0,2; 1,0$), установлены основные электрохимические характеристики электродов, область линейности которых составляет до 5 порядков при рН 4,5. Методом смешанных растворов определены коэффициенты потенциометрической селективности электродов. Установлена более высокая селективность электродов к ионам Cu^{2+} в присутствии однозарядных ионов по сравнению с двухзарядными. Проведена апробация электродов для анализа модельных растворов на содержание меди методами прямой потенциометрии и потенциометрического титрования. Во всех случаях ионы меди в модельных растворах определяются с удовлетворительной погрешностью.

Штин С.А., к.х.н., sergey.shtin@urfu.ru (Уральский федеральный университет, кафедра аналитической химии и химии окружающей среды, Екатеринбург.).

2. Разработан твердоконтактный потенциометрический электрод на ионы меди(II) и серебра(I) на основе стеклоуглеродного электрода, модифицированного электрополимеризованным полианилином и полиэлектролитным комплексом, полученным путем последовательного осаждения на поверхности электрода пиллар[б]арена и сульфата меди или нитрата серебра. Методами электронной микроскопии, спектроскопии электрохимического импеданса и поверхностного плазмонного резонанса установлено образование супрамолекулярных комплексов пиллар[б]арена с

мостиками из ионов меди (II) и наночастиц серебра. Определено оптимальное число слоев добавляемых компонентов и их влияние на потенциометрическую селективность и аналитические характеристики электрода. Установлено, что наилучшие условия определения достигаются для чувствительного слоя с внешним слоем соли металла. Дополнительное осаждение полистиролсульфоната, нафтона и ДНК ухудшает результаты определения меди (II) и серебра (I). В оптимальных условиях сенсоры позволяют проводить определение $2 \text{ мкМ} - 10 \text{ мМ}$ ионов металлов. Разработанные электроды прошли апробацию на образцах медного купороса, бордосской жидкости, аргосульфана и показали хорошую сходимость результатов с референтным методом анализа (атомно-эмиссионная спектроскопия).

Евтюгин Г.А., д.х.н., профессор, Gennady.Evtugyn@kpfu.ru (Казанский (Приволжский) федеральный университет, кафедра аналитической химии).

3. Разработаны немодифицированные и модифицированные твердоконтактные потенциометрические сенсоры (трубчатые и планарные) для определения цефалоспориновых антибиотиков в водных, биологических средах и фармацевтических препаратах. В качестве активных компонентов мембран использовали соединения тетраалкиламмония (ТАА) с комплексными соединениями серебра (I) – β -lac $[\text{Ag}(\beta\text{-lac})_2]$, модификаторы: углеродные нанотрубки, полианилин, наночастицы оксида меди и NiZnFeO . Определены электроаналитические и операционные характеристики сенсоров в водных растворах антибиотиков и в жидкости ротовой полости. Сенсоры имеют линейный диапазон определяемых содержаний антибиотиков в интервале $1 \times 10^{-4} (1 \times 10^{-5}) - 1 \times 10^{-2} (0,1) \text{ М}$, $C_{\text{min}} = n \times 10^{-5} (1 \times 10^{-6}) \text{ М}$. Модификаторы стабилизируют электродный потенциал и выполняют роль медиаторов электронного переноса, что приводит к улучшению электроаналитических характеристик сенсоров. Показано применение сенсоров для определения основного вещества в лекарственных препаратах различных производителей, а также в модельных водных растворах и ротовой жидкости с внесенными добавками антибиотиков.

Разработаны планарные потенциометрические сенсоры на основе ионных ассоциатов доксициклин – тетрафенилборат ($C_{\text{опт}} = 2-3 \%$), модификатор – полианилин, для количественного определения доксициклина. Установлено, что для немодифицированных сенсоров интервалы линейности

электродных функций составляют $1 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-3}$ М, $C_{\min} - 5,0 \times 10^{-5}$ М, угловые коэффициенты – 50 ± 2 мВ/рС, время отклика - 25 с. Показано, что введение модификатора в углеродосодержащие чернила сенсоров приводит к стабилизации их потенциала, к увеличению угловых коэффициентов электродных функций (56 ± 1), уменьшению времени отклика (20 с) и снижению предела обнаружения ($4,0 \times 10^{-5}$ М). Сенсоры, чувствительные к доксициклину, характеризуются селективностью по отношению к основному иону ($K_{i/j} \ll 1$) и к неорганическим катионам ($K_{i/j}(K^+) = 0,61$; $K_{i/j}(Na^+) = 0,01$; $K_{i/j}(Mg^{2+}) = 0,01$; $K_{i/j}(Ca^{2+}) = 0,09$), что свидетельствует о возможности определения доксициклина в биологических жидкостях человека. Разработанные планарные сенсоры применены для определения доксициклина в лекарственных и биологических средах.

Кулапина Е.Г., д.х.н., профессор, kulapinaeg@mail.ru (Саратовский национальный исследовательский государственный университет, кафедра аналитической химии и химической экологии).

4. В развитие методологии комплексного исследования антиоксидантных свойств различных объектов, в том числе сложносоединенных соединений, основанной на реализации различных механизмов антиоксидантного действия: – ET-mechanism, NAT-mechanism, предложен новый подход определения антиоксидантной емкости при реализации смешанного механизма действия (ET- NAT-mechanism) на примере стабильного радикала 2,2-дифенил-1-пикрилгидразина (DPPH•). Показаны новые возможности использования DPPH• в качестве сигналообразующей молекулы окислителя с потенциометрическим детектированием. Методом ЦВА подтверждено образование квазиобратимой потенциалопределяющей системы DPPH•/DPPH-H, что позволяет использовать ее в качестве модели окислителя для получения аналитического сигнала в методе потенциометрии. Предложенный подход позволяет получать значение предлогарифмического коэффициента и антиоксидантной емкости в одном эксперименте. С использованием разработанного способа исследованы растворы индивидуальных антиоксидантов α -tocopherol, quercetin, (\pm)-catechin hydrate, α -lipoic acid, показана высокая корреляция предложенного способа с результатами спектрофотометрического метода. Показана универсальность потенциометрического метода для исследования реальных объектов

(экстракты лекарственных трав), анализ которых затруднен при использовании спектрофото-метрического метода.

Иванова А.В., д.х.н., профессор, a.v.ivanova@urfu.ru (Уральский федеральный университет, Екатеринбург)

Вольтамперометрия

1. Разработан электрохимический метод исследования каталитической активности L-аспарагиназы *Erwinia carotovora*. Рассчитаны аналитические и кинетические параметры фермента по отношению к L-аспарагину. Показана специфичность фермента, иммобилизованного на электроде, по отношению к субстрату. Метод является высокочувствительным, требует минимальных объемов для электроанализа (1-2 мкл).

Victoria Shumyantseva, Tatiana Bulko, Veronica Pronina, Sergey Kanashenko, Marina Pokrovskaya, Svetlana Aleksandrova and Dmitry Zhdanov. Electroenzymatic model system for the determination of catalytic activity of Erwinia carotovora L-asparaginase. Processes 2022, 10, 1313. <https://doi.org/10.3390/pr10071313>

Шумянцева В.В., д.биол.н., профессор, Victoria.shumyantseva@ibmc.msk.ru (Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича, лаборатория биоэлектрохимии, Москва).

2. Исследованы электрохимические свойства и разработаны вольтамперометрические методики определения ряда карбаматных пестицидов (карбарил, карбофуран, карбосульфат) в объектах окружающей среды и пищевых продуктах. Методики отличаются высокой чувствительностью и селективностью благодаря использованию новых электродных материалов на основе восстановленного оксида графена.

Работы поддержаны грантом РФФИ 19-53-26001 Чехия_a и Гос. Задаaniem «Наука» проект FSWW-2020-0022.

Дорожко Е.В., к.х.н., evd@tpru.ru (Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Отделение инженерии ИШПР).

3. Изучено вольтамперометрическое поведение сурьмы(III) и висмута(III) в кислых минерально-органических электролитах, содержащих диметилсульфоксид (ДМСО) и диметилформамид (ДМФА). Установлено, что введение 2-6 М ДМСО (ДМФА) в азотнокислые растворы Sb(III) приводит к формированию хорошо выраженного пика в области потенциалов от -0,32 до -0,36 В, и четкого аналитического сигнала Bi(III) в ацетатных средах в области потенциалов от -0,20 до -0,24 В. При этом наблюдается сдвиг потенциалов электровосстановления в область более отрицательных значений. Восстановление на электроде протекает необратимо с участием трех электронов с диффузионным контролем предельного тока в обоих случаях. Найден состав электрохимически активных частиц Sb(III) и Bi(III), формирующихся в данных условиях. Показано, что линейная зависимость предельного тока деполяризаторов от их содержания в кислых ДМСО(ДМФА)-средах соблюдается в широком диапазоне концентраций сурьмы(III) и висмута(III), что позволяет рекомендовать эти среды для вольтамперометрического определения Sb(III) и Bi(III) в водно-органических смесях.

Трубачев А.В., к.х.н., trub_av@mail.ru; Трубачева Л.В., к.х.н., trub12@mail.ru (Удмуртский ФМЦ УрО РАН, Удмуртский государственный университет, кафедра фундаментальной и прикладной химии, Ижевск).

4. Разработан способ количественного определения нитропиразолопиримидинов, являющихся потенциальными противоопухолевыми средствами, содержащем в своей структуре две нитрогруппы. В смешанном растворе HCl и этанола (1:1) на стеклоуглеродном электроде первый пик соответствует электровосстановлению нитрогруппы, сопряженной с фенильным кольцом. Предложена схема механизма электровосстановления, изучено влияние pH. Установлено, что для аналитических целей оптимальным является раствор с pH 7.5 поскольку при этом pH наблюдается максимальное значение тока. Сравнение различных вариантов вольтамперометрии (линейной, дифференциально-импульсной и квадратно-волновой) позволило выбрать квадратно-волновой режим регистрации вольтамперограмм со следующими параметрами: частота импульса 25 Гц, скорость развертки 0.15 В/с, амплитуда импульса 0.08 В, шаг импульса 0.004 В. Область линейности градуировочного графика составляет 5–500 мг/л : S (мкКл) = $(0.0065C \pm 0.0001) + (0.120 \pm 0.027)$ с коэффициентом регрессии 0.987.

Предел обнаружения, рассчитанный по градуировочной кривой в диапазоне концентрации от 5 до 50 мг/л, составляет 0.8 мг/л, а предел количественного обнаружения - 2.4 мг/л. Правильность методики близка к 100 %, относительное стандартное отклонение составило 1.4 %.

Козицина А.Н., д.х.н., Alisa-Kozitsina@yandex.ru; Иванова А.В., д.х.н., a.v.ivanova@urfu.ru (Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург).

5. Предложены способы электрохимического экспресс-определения РНК вирусов и антител к ним с использованием производных азолазинового ряда (кандидатов в лекарственные средства) в качестве сигналообразующих молекул, а также кросс-линкеров для иммобилизации биорецепторного слоя и элементов молекулярного распознавания. Показано, что функционализированные производные азолазинов имеют выраженные редокс-свойства за счет электровосстановления нитрогруппы на первой стадии в области потенциалов -0,5 В - -0,6 В. В нейтральной среде процесс соответствует классической четырехэлектронной схеме электровосстановления нитрогруппы до соответствующего производного гидроксиламина для всех исследованных соединений. Разработан способ ковалентной иммобилизации производных азолазинов с непредельными алифатическими заместителями на поверхности функционализированных наноматериалов. Экспериментально установлена и теоретически обоснована избирательность взаимодействия исследуемых соединений с вирусным белком - гемагглютинином.

Разработаны универсальные алгоритмы электрохимического определения вирусных частиц и антител к ним на модели «антиген-антитело вируса кори», сконструирован, изготовлен и апробирован лабораторный прототип электрохимического микрофлюидного устройства. Получены линейные градуировочные зависимости величины аналитического сигнала от логарифма концентрации аналитов в модельных суспензиях гемагглютинина вируса кори ($I^* = -(13,1 \pm 0,5) \lg C + (93 \pm 2)$, $R^2 = 0,9844$, ПО = $7 \cdot 10^{-8}$ М, ЛД $10^{-7} - 10^{-3}$ М), антигена ($I^* = -(10 \pm 3) \lg C + (77 \pm 17)$, $R^2 = 0,9271$, ПО = $2,1 \cdot 10^{-6}$ г/л, ЛД $10^{-7} - 10^{-4}$ г/л) и антител ($I^* = -(17,5 \pm 0,7) \lg C + (29 \pm 2)$, $R^2 = 0,9653$, ПО = 0,17 МЕ/мл, ЛД 0,1-5 МЕ/мл). Рассчитанные аналитические характеристики позволяют применить предложенное устройство для анализа реальных образцов биологических жидкостей и вакцин.

Предложены подходы к электрохимическому определению холестерина с применением в качестве катализаторов CuCl_2 в АН и новых бипиридин-тиофенов, иммобилизованных на поверхности тонкопленочного платинового электрода. Для электрокаталитического окисления при определении глюкозы использовали синтезированный на поверхности электрода комплекс поли-Pd(II)-6-(4-(4-метоксифенил)-6,7-дигидро-5Н-циклопента[с]-пиридин-1-ил)-никотинальдегид. Получена линейная зависимость тока пика окисления катализатора от концентрации холестерина в ацетонитриле для трёх бипиридинтиофенов. Наилучший результат получен для 1-(пиридин-2-ил)-4-(3-(2-(тиофен-3-ил)этил)фенил)-6,7-дигидро-5Н-циклопента[с]пиридина: чувствительность $6,2 \pm 0,1$ мкА/мМ, предел обнаружения 0,08 мМ ($n=8$, $P=0.95$). Показано, что на способность образования стабильного адсорбционного слоя влияет взаимное расположение групп в молекуле, а также наличие спейсера между тиофеновым фрагментом и бипиридином и остальными фрагментами. Комплекс поли-Pd(II)-6-(4-(4-метоксифенил)-6,7-дигидро-5Н-циклопента[с]-пиридин-1-ил)никотинальдегид в натрий-фосфатном буферном растворе при рН 7,4 показал наилучшие характеристики в реакции окисления глюкозы (чувствительность $1,8 \pm 0,2$ мкА/мМ, предел обнаружения 0,3 мМ ($n=8$, $P=0,95$)). Потому он был выбран для дальнейших исследований.

Основными электрокатализаторами для определения холестерина в микрофлюидном электрохимическом устройстве были выбраны 1-(пиридин-2-ил)-4-(3-(2-(тиофен-3-ил)этил)фенил)-6,7-дигидро-5Н-циклопента[с]-пиридин, сорбированный на электроде, а для определения глюкозы – комплекс поли-Pd-6-(4-(4-метоксифенил)-6,7-дигидро-5Н-циклопента[с]пиридин-1-ил)-никотинальдегид.

Козицина А.Н., д.х.н., Alisa-Kozitsina@yandex.ru;
a.v.ohohonin@urfu.ru (УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург).

6. Исследована возможность определения этанола в спиртосодержащих напитках (винах) с использованием медных электродов – макрокристаллического электрода и тонкопленочного электрода, полученного электроосаждением меди на подложку из стеклоуглерода. На ЦВА медного электрода в щелочной среде наблюдаются характерные пики окисления/восстановления, обусловленные переходами $\text{Cu}(0) \rightarrow$

$\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(III)}$. При добавлении этанола наблюдается увеличение тока в области +0,6 В – +0,9 В, связанное с необратимым окислением спирта. Ток окисления имеет линейный отклик при содержании спирта 0,1 – 1,0 об.%. Мешающее влияние на определение содержания этанола в винах (9–12 об.%, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) оказывают сахара (глюкоза, сахароза), которые окисляются на медных электродах в щелочной среде в близкой области потенциалов (+0,5 В – +0,7 В). Установлено, что определение $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ возможно в винах с низким (менее 0,3 мас. %) содержанием сахара («сухие» вина). Использование медных электродов является перспективным подходом для дальнейшего конструирования вольтамперометрических сенсоров, лежащих в основе “электронного языка” для идентификации различных вин.

Кропачева Т.Н., к.х.н., krop@udsu.ru (Удмуртский государственный университет, кафедра фундаментальной и прикладной химии, Ижевск).

7. Разработан способ количественного определения ловастатина методом дифференциальной вольтамперометрии с использованием электрода на основе композитных токопроводящих материалов. Данный способ может быть использован для контроля качества препарата, в медицинских исследованиях для определения выхода препарата из импланта.

Слепченко Г.Б., д.х.н., профессор, slepchenkogb@mail.ru (Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Отделение инженерии ИШПР).

Кулонометрия

1. Гальваностатическая кулонометрия с электрогенерированными титрантами предложена для оценки антиоксидантных показателей эфирных масел. Установлены стехиометрические коэффициенты реакций индивидуальных антиоксидантов (фенольных соединений и терпенов) с электрогенерированными бромом и феррицианид-ионами и предложены схемы реакций. Показана возможность применения титрантов для оценки интегральной антиоксидантной емкости (АОЕ) и железовосстанавливающей способности (ЖВС) эфирных масел, состав которых идентифицирован методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Кулонометрический способ апробирован на 27 образцах

эфирных масел из пятнадцати видов растительного сырья. Показаны статистически достоверные различия в антиоксидантных параметрах для изученных образцов. Установлены положительные корреляции ($r = 0.7051-0.9558$) с общепринятыми антиоксидантными показателями (антиоксидантной активностью по реакции с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом и общим содержанием фенольных соединений по методу Фолина-Чокальтеу). Кулонометрические способы не имеют ограничений спектрофотометрии (нестабильность растворов 2,2-дифенил-1-пикрилгидразида, использование дополнительных реагентов, длительность, формирование эмульсий при добавлении фотометрических реагентов) и применимы к более широкому кругу эфирных масел.

Ziyatdinova G., Kalmykova A., Kupriyanova O. Constant-current coulometry with electrogenerated titrants as a novel tool for the essential oils screening using total antioxidant parameters // Antioxidants. 2022. V. 11. № 9. Article 1749. <https://doi.org/10.3390/antiox11091749>

Зиятдинова Г.К., д.х.н., профессор, Ziyatdinovag@mail.ru (Казанский (Приволжский) федеральный университет, кафедра аналитической химии).

Электрохимические сенсоры

1. Предложен способ модификации углеродсодержащей поверхности электрода методом drop casting. Модифицированные электроды с внесением мезопористого углерода во время импрегнирования по сравнению с графитовыми электродами более чувствительны и селективны при определении органических веществ. Изучено влияние концентрации модификатора на улучшение селективности электрода. Рабочей концентрацией модификатора при пропитке электрода является концентрация 5-10 %, дальнейшее увеличение приводит к снижению аналитического сигнала определяемого вещества. Выявлена зависимость оптимальных соотношений модификаторов для каждого исследуемого вещества, из которых были выбраны рабочие условия для создания мультифункционального сенсора.

Слепченко Г.Б.; д.х.н., профессор, slepchenkogb@mail.ru (Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Отделение инженерии ИШПР).

2. На основе наночастиц берлинской лазури разработаны твердо-контактные амперометрические сенсоры на K^+/Na^+ для анализа биологических жидкостей. Проточно-инжекционная амперометрия неэлектроактивных ионов (калия и натрия) применена к электродам на основе берлинской лазури в качестве твердого контакта. Установлено, что берлинская лазурь обладает собственной селективностью к ионам калия: отклик на ионы калия в 2.5 – 4 раза превышает таковой на ионы натрия. Как в кислой, так и в нейтральной (рН 6.0) средах максимальная величина отклика достигается при потенциале 0.1 В. Коэффициент чувствительности сенсоров на основе наночастиц в 6 раз выше, чем у сенсоров на основе плёнок. Коэффициент селективности для сенсоров на основе пленок берлинской лазури варьируется в диапазоне от 0.15 до 0.42, в то время как для сенсоров на основе наночастиц он варьируется от 0.31 до 0.54. Селективности к ионам натрия при использовании берлинской лазури в качестве твердого контакта удается добиться нанесением дополнительной натрий-селективной мембраны на основе ионофора-6 (Bis[(12-crown-4)methyl]dodecylmethylmalonate). В результате чувствительность сенсора к калию снижается на порядок, а к натрию практически не изменяется. Таким образом, электроды на основе наночастиц берлинской лазури и натрий-селективных мембран оказываются в 1.5 – 5 раз селективнее к ионам натрия.

Применение калий-селективных мембран на основе валиномицина в качестве ионофора приводит к улучшению как чувствительности, так и селективности сенсора к ионам калия. Увеличение толщины ионоселективной мембраны ведет к повышению чувствительности сенсора. Однако более тонкие мембраны в нейтральной среде являются более селективными. Преимущество сенсоров на основе берлинской лазури и ионоселективной мембраны в проточно-инжекционной амперометрии в том, что отклик на ионы калия практически не зависит от рН и состава внешнего раствора, что недостижимо в традиционной потенциометрии.

Предложен одностадийный метод изготовления твердоконтактных ионоселективных электродов. При этом наночастицы берлинской лазури вносятся непосредственно в смесь для формирования ионоселективной мембраны. Для сенсоров на основе композитной мембраны чувствительность к ионам калия в 5 раз выше и не зависит от потенциала. Кроме технологического преимущества (одностадийного приготовления), полученные сенсоры имеют улучшенные аналитические характеристики.

Никитина В.Н., к.х.н., niki-vita@yandex.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория электрохимических методов).

3. Разработаны электрохимические сенсоры для определения тирозина на основе электродов, изготовленных методом трафаретной печати и модифицированных наноматериалом из сажи. После оптимизации условий тирозин был обнаружен в стандартных растворах методом квадратно-волновой вольтамперометрии с линейным диапазоном концентраций от 30 до 500 мкМ, с пределом обнаружения, равным 4.4 мкМ. Селективное обнаружение тирозина в сыворотке крови, где содержится другая электроактивная аминокислота, триптофан, было реализовано обработкой биообразца экстракционным картриджом. Совпадение результатов анализа образцов сыворотки на тирозин, проведенных эталонным методом ВЭЖХ и предложенной электрохимической системой продемонстрировало пригодность устройства для экономичного и быстрого анализа тирозина в образцах сыворотки.

Luca Fiore, Benedetta De Lellis, Vincenzo Mazzaracchio, Elena Suprun, Renato Massaoud, Bianca Maria Goffredo, Danila Moscone, Fabiana Arduini, Smartphone-assisted electrochemical sensor for reliable detection of tyrosine in serum, Talanta, 2022, Volume 237, 122869, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122869>.

Супрун Е.В., д. биол. н., lenasuprun@mail.ru (МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Кафедра радиохимии, НИЛ радионуклидов и меченых соединений; «Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича» (ИБМХ), лаборатория биоэлектрохимии; Будников Г.К., д.х.н., профессор, Herman.Budnikov@kpfu.ru (Казанский (Приволжский) федеральный университет, кафедра аналитической химии).

4. Разработана сенсорная платформа на основе солей тяжелых металлов и катионообменных полимеров для определения биогенных аминов и аммиака в бесферментном варианте и с использованием ферментов. Показана высокая чувствительность сенсора при определении гистамина в слюне.

Ермаков С.С., д.х.н., профессор, s.ermakov@spbu.ru (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра аналитической химии).

5. Установлено, что композитная пленка на основе восстановленного оксида графена (GO_{red}) с включенными частицами золота ($\text{Au-GO}_{\text{red}}$), иммобилизованная на электроде из стеклоуглерода (СУ), проявляет электрокаталитическую активность при окислении парацетамола (ПЦ) и ацикловира (АЦв). Определены условия иммобилизации и последующего электрохимического восстановления оксида графена на поверхности СУ, а также условия осаждения частиц золота в матрицу GO_{red} , при которых регистрируется максимальный электрокаталитический эффект. Показана возможность использования композитного электрода $\text{Au-GO}_{\text{red}}\text{-СУ}$ для селективного амперометрического детектирования парацетамола и ацикловира в условиях проточно-инжекционного анализа. Нижняя граница определяемых содержаний составила 50 нМ для ПЦ и АЦв в условиях потока. Способ проточно-инжекционного амперометрического определения ПЦ и АЦв апробирован при анализе лекарственных средств. Кроме того, показана возможность использования разработанного высокочувствительного способа определения рассматриваемых органических соединений в урине.

Шайдарова Л.Г., д.х.н., профессор, larisashaidarova@mail.ru (Казанский (Приволжский) федеральный университет, кафедра аналитической химии).

6. Разработан вольтамперометрический сенсор на основе многостенных углеродных нанотрубок и электрополимеризованной феруловой кислоты для определения гесперидина. Найдены условия электрополимеризации феруловой кислоты (число циклов сканирования потенциала, рН фонового электролита, концентрация мономера и условия электролиза), обеспечивающие статистически достоверное увеличение токов окисления гесперидина по сравнению со стеклоуглеродным электродом, модифицированным углеродными нанотрубками. Морфология электродной поверхности охарактеризована методом сканирующей электронной микроскопии. Данные циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса подтверждают статистически достоверное

увеличение эффективной площади поверхности электрода и скорости переноса электрона. Рассчитаны параметры электроокисления гесперидина на полимер-модифицированном электроде. В условиях дифференциально-импульсной вольтамперометрии в среде фосфатного буферного раствора с рН 5.5, отклик сенсора линеен в диапазонах 0.025-1.0 и 1.0-10 мкМ с пределом обнаружения 7.0 нМ, что превосходит полученные для других электрохимических методов характеристики. Показана селективность отклика сенсора в присутствии неорганических ионов, сахаридов, аскорбиновой кислоты, нарингина и фенольных кислот. Практическое применение сенсора показано на образцах апельсинового сока. Полученные результаты хорошо согласуются с данными независимого хроматографического определения.

Зиятдинова Г.К., д.х.н., профессор, Ziyatdinovag@mail.ru (Казанский (Приволжский) федеральный университет, кафедра аналитической химии).

7. Предложен новый сенсорный материал на основе углеродной бумаги (УБ), объемно модифицированной композитным наномодификатором. (Полный текст см. в разделе «Наноаналитика»).

Разработан электрохимический сенсор для определения синтетических пищевых красителей, таких как желтый «солнечный закат» FCF (ЖСЗ) и тартразин (Т). Сенсор представляет собой изготовленный по технологии горячего ламинирования электрод из углеродной бумаги (УБ), который объемно модифицирован мелкозернистым графитовым порошком (Г). Сенсор Г/УБ охарактеризован методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, электрохимической импедансометрии и вольтамперометрии. Изучены механизмы электрохимического окисления ЖСЗ и Т на Г/УБ. Разработанный сенсор продемонстрировал улучшенные характеристики переноса электронов, низкое сопротивление переносу заряда, высокую чувствительность и селективность. С применением дифференциально-импульсного режима были получены линейные динамические диапазоны 0,005–1,0 мкМ и 0,02–7,5 мкМ с пределами обнаружения 0,78 нМ и 8,2 нМ для ЖСЗ и Т, соответственно. Сенсор был применен для определения ЖСЗ и Т в безалкогольных и алкогольных напитках. Полученные результаты демонстрируют хорошую воспроизводимость ($S_r \leq 0,072$) и точность (восстановление 96–104%).

An Electrochemical Sensor Based on Carbon Paper Modified with Graphite Powder for Sensitive Determination of Sunset Yellow and Tartrazine in Drinks / N. Yu. Stozhko, E. I. Khamzina, M. A. Bukharinova, A. V. Tarasov // Sensors. – 2022. – Vol. 22. – No. 11. – 4092. – DOI 10.3390/s22114092.

Стожко Н.Ю., д.х.н., профессор, sny@usue.ru; Хамзина Е.И., xei260296@mail.ru; Бухаринова М.А., m.a.buharinova@usue.ru (Уральский государственный экономический университет, кафедра физики и химии, научно-инновационный центр сенсорных технологий).

8. Методами квантовой химии исследован механизм иммобилизации кофактора FAD на поверхность электродов, покрытых палладием и оксидом палладия, из раствора сложного электролита, содержащего целевой кофактор, связывающие вещества и катионы благородных металлов. Показано, что иммобилизация кофактора из раствора сложного электролита может проходить осаждением комплексов катион/кофактор или катион/кофактор/связывающее вещество. Иммобилизация кофакторов на поверхности электрода способствует активности апоферментов, что повышает чувствительность сенсора.

Работа выполнена совместно с Institute of Biochemistry, Saarland University, Germany и ФИЦ ПХФ и МХ, Черноголовка, Россия.

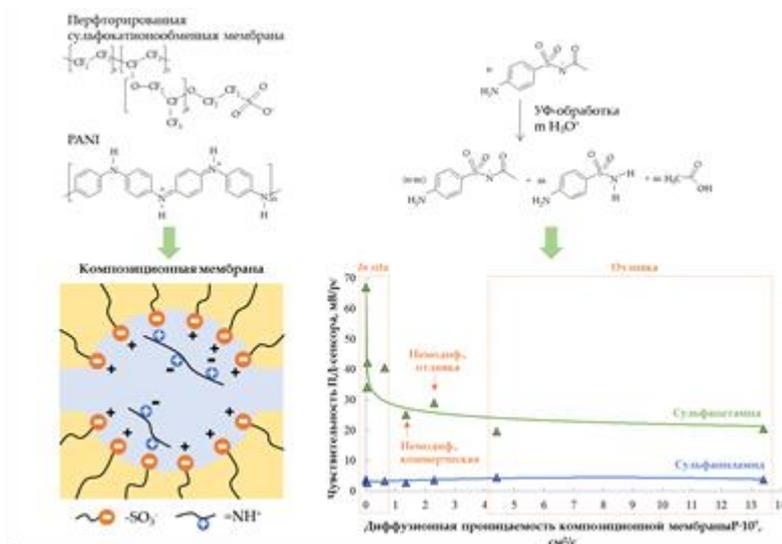
Бутырская Е.В., д.х.н., профессор, bev5105@yandex.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

9. Разработана потенциометрическая мультисенсорная система для анализа комбинированных препаратов сульфаметоксазола и триметоприма. В качестве сенсорных материалов использовали перфторированные сульфокатионообменные мембраны, содержащие функционализированные углеродные нанотрубки (УНТ). Поверхность УНТ модифицировали карбоксильными, сульфокислотными или (3-аминопропил) триметоксисиланольными группами. Это увеличило сорбционную способность мембран за счет ионного обмена и стэкинг-взаимодействия с допантом. Выявлено влияние концентрации УНТ и свойств их поверхности, а также предварительной ультразвуковой обработки полимера и раствора УНТ перед отливкой гибридных мембран на их ионообменную емкость, влагосодержание и транспортные свойства. Массив перекрестно чувствительных сенсоров на основе мембран, содержащих 1,0 мас. % УНТ с

сульфоокислотными и (3-аминопропил)триметоксисиланольными группами, позволяет выполнять одновременное определение сульфаметоксазола и триметоприма в водных растворах с концентрацией от $1.0 \cdot 10^{-5}$ до $1.0 \cdot 10^{-3}$ М (рН 4.53-8.31). Пределы обнаружения сульфаметоксазола и триметоприма составили $3.5 \cdot 10^{-7}$ и $1.3 \cdot 10^{-7}$ М. Погрешность определения сульфаметоксазола и триметоприма в комбинированном препарате относительно рецептурных данных составила 4% и 5% (при относительном стандартном отклонении 6% и 7%). Оценка градуировочных характеристик разработанной мультисенсорной системы не выявила статистически значимых различий спустя год их использования при соблюдении условий эксплуатации и хранения.

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

Разработаны потенциометрические мультисенсорные системы для контроля деградации препаратов сульфацетамида. Перекрестная чувствительность сенсоров к сульфацетамиду и продукту его деградации (сульфаниламиду) была достигнута посредством использования перфторированных сульфокатионообменных мембран с поли(3,4-этилендиокситиофеном) или полианилином в качестве допанта. Композиционные мембраны были получены окислительной полимеризацией и охарактеризованы с использованием ИК-Фурье и УФ-видимой спектроскопии, а также сканирующей электронной микроскопии. Исследовано влияние способа получения и концентрации допанта на гидрофильность, ионообменную емкость, влагосодержание и транспортные свойства мембраны. Установлены характеристики потенциометрических сенсоров в водных растворах, содержащих сульфаниламид, сульфацетамид и ионы щелочных металлов в широком диапазоне рН. Введение протоноакцепторных групп и π -сопряженных фрагментов в перфторсульфокатионообменные мембраны повышало чувствительность сенсоров к органическим анализам. Относительные погрешности определения сульфацетамида и сульфаниламида в глазных каплях, подвергшихся УФ-деградации, составили 1.2-1.4 и 1.7-4%, соответственно, при относительном стандартном отклонении 6-9%.



Результаты получены совместно с Лабораторией ионки функциональных материалов ИОНХ РАН (зав. лабораторией – д.х.н., академик РАН Ярославцев А.Б.).

Бобрешова О.В., д.х.н.. профессор, bobreshova@chem.vsu.ru; Паршина А.В., д.х.н., доцент, parshina_ann@mail.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

10. Разработаны и исследованы новые энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры и сенсорные системы на основе композитов пористых углеродных материалов, УНТ, восстановленного оксида графена, цеолитов с иерархической пористостью и энантиоселективных каталитических систем для селективного распознавания и экспрессного определения энантиочистых лекарственных средств и аминокислот на основе триптофана, тирозина, варфарина, этанола, напроксена и др., а также для контроля качества лекарственных средств и пищевых продуктов. На основе комплексного изучения хиральных супрамолекулярных структур из ахиральных малых молекул предложены методы синтеза и получения новых хиральных материалов для изготовления энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров.

По результатам исследований подготовлена и опубликована в печати монография: Майстренко В.Н., Евтюгин Г.А. Энантиоселективные сенсоры. М.: Лаборатория знаний, 2023. 259 с.

Майстренко В.Н., д.х.н., профессор, V_maystrenko@mail.ru (Уфимский институт науки и технологий).

Другие электрохимические методы. Приборы.

1. Рассмотрено электрохимическое поведение эфирных масел из 15 видов растительного сырья на электроде, модифицированном карбоксилированными многостенными углеродными нанотрубками, в среде фосфатного буферного раствора pH 7.0. Эфирные масла дают выраженные ступени окисления в диапазонах 0.0-0.75 и 0.75-1.5 В, обусловленные электроокислением фенольных компонентов и терпеноидов соответственно. Для девяти видов эфирных масел регистрируются четкие пики окисления в диапазоне 0.75-1.5 В, что согласуется с данными газовой хроматографии. Разработан двухступенчатый хроноамперометрический способ оценки антиоксидантной емкости эфирных масел. Электролиз проводили при потенциалах 0.80 и 1.4 В в течение 75 с для каждой ступени. Антиоксидантную емкость выражали как ток окисления образца при каждом из потенциалов в пересчете на 1 мл эфирного масла. Проведен скрининг 37 образцов эфирных масел по их антиоксидантной емкости. Полученные данные сопоставлены со стандартными антиоксидантными параметрами и получены положительные корреляции ($r = 0.4458-0.7969$), подтверждающие правильность хроно-амперометрического способа.

Зиятдинова Г.К., д.х.н., профессор, Ziyatdinovag@mail.ru (Казанский. (Приволжский) федеральный университет, кафедра аналитической химии).

2. Разработано простое и недорогое устройство на основе катушки индуктивности, соединенной с генератором высокочастотного электрического поля. Принцип работы датчика заключается в следующем: жидкий образец в пластиковой трубке помещается внутри катушки индуктивности в качестве сердечника, который изменяет свойства высокочастотного электрического тока, проходящего через катушку; эти изменения зависят от проводимости образца, диэлектрической проницаемости, магнитных и емкостных свойств. Электрический сигнал представляет собой своего рода спектр, который может быть эффективно обработан с помощью хемометрических инструментов. Исследования показали, что такой датчик может быть использован для распознавания веществ с различными физическими и химическими свойствами; установления концентрации ионов в водных растворах с линейным откликом в широком диапазоне концентраций от 10^{-3} М до 10^{-1} М; может количественно определять содержание жира в образцах молока и сливок с

точностью около 2%; и различать культуры бактерий и культуры клеточных линий. Измерения проводятся быстро и бесконтактно, а результаты показывают хорошие перспективы для развития целого ряда приложений сенсорной системы.

Результаты опубликованы в журнале Analytical Chemistry (IF = 8.008)
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.2c02067>

Кирсанов Д.О., д.х.н., профессор, d.kirsanov@gmail.com (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, лаборатория прикладной хеометрики).

3. Разработан и теоретически обоснован высокочувствительный метод измерения электропроводности растворов. Показана его применимость к измерению тока на примере альфа-гемолизина. Метод может применяться при секвенировании ДНК, детектирования в ионной хроматографии, капиллярном электрофорезе.

Ермаков С.С., д.х.н., профессор, s.ermakov@spbu.ru (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра аналитической химии).

Биохимические методы

1. Предложен новый способ молекулярной иммобилизации и резонансного комбинационного усиления сигналов различных соединений с помощью комплексов-усилителей (MIRRACLE) на покрытых хитозаном ГКР-активных металлических наноструктурированных субстратах. Подход апробирован на таких субстратах, модифицированных комплексом медь(II)-хитозан, для чувствительного и быстрого определения катехоламинов (КА). Для тройных комплексов дофамина, норадреналина и адреналина состава $(\text{КА})_2\text{Cu}(\text{4AAP})_2$ появлялись новые полосы поглощения при 555, 600 и 500 нм, соответственно. Новая полоса поглощения соответствует широкой полосе поверхностного плазмонного резонанса используемых наночастиц серебра: 450–600 нм и длине волны возбуждения 633 нм. Коэффициенты усиления составили $3,6 \cdot 10^6$. Возможности мультиплицирования количественного спектрального разделения спектров комбинационного рассеяния группы КА, отличающихся только гидроксильной или метильной

группами, в области «отпечатков пальцев» успешно продемонстрированы с помощью модели наименьших квадратов. Достигнутые низкие пределы обнаружения КА в области наномолярных концентраций при мощности лазера всего 1,5 мВт позволили успешно апробировать разработанную сенсорную систему для определения катехоламинов в крови здоровых людей на уровне референсных концентраций.

Eremina O.E., Yarenkov N.R., Kapitanova O.O., Zelenetskaya A.S., Smirnov E.A., Shekhovtsova T.N., Goodilin E.A., Veselova I.A. Molecular Immobilization and Resonant Raman Amplification by Complex-Loaded Enhancers (MIRRACLE) on copper (II)-chitosan-modified SERS-active metallic nanostructured substrates for multiplex determination of dopamine, norepinephrine, and epinephrine. Microchimica Acta, 2022, 189, 211.

Веселова И.А., д.х.н., irina.veselova@mail.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии).

2. Для обнаружения коронавируса (штамм Ухань) предложен ДНК-аптасенсор на основе метода гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР) без амплификации. Создана структура, моделирующая поверхность и размеры вируса SARS-CoV-2, которую сравнивали со стандартным антигеном SARS-CoV-2 — рецептор-связывающим доменом (RBD) S-белка оболочки. Изготовленные гибридные плазмонные структуры «Ag-зеркало-SiO₂-наноструктурированный Ag» генерируют ГКР-сигнал при взаимодействии с аналитом благодаря сочетанию локализованных поверхностных плазмонов в наноструктурированной поверхности серебра и щелевых поверхностных плазмонов в тонком диэлектрическом слое SiO₂ между слоями серебра. Разработанные индикаторные системы сэндвич-типа демонстрируют высокую стабильность и специфичность сигнала от ГКР-активных соединений при селективном связывании RBD-специфичных ДНК-аптамеров с S-белком синтетического вириона.

Samodelova M.V., Kapitanova O.O., Meshcheryakova N.F., Novikov S.M., Yarenkov N.R., Streletskii O.A., Yakubovsky D.I., Grabovenko F.I., Zhdanov G.A., Arsenin A.V., Volkov V.S., Zavyalova E.G., Veselova I.A., Zvereva M.I. Model of the SARS-CoV-2 virus for development of a DNA-modified, surface-enhanced Raman spectroscopy sensor with a novel hybrid plasmonic platform in sandwich mode. Biosensors, 2022, 12 (9), 768.

Капитанова О.О., к.х.н., olesya.kapitanova@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория биоаналитических методов и оптических сенсорных систем).

3. Разработан метод оценки антиоксидантной активности (АОА) по каталитическому и некаталитическому поглощению пероксида водорода с использованием свободных и иммобилизованных нанозимов – наночастиц берлинской лазури. АОА образца характеризовали константой скорости реакции поглощения пероксида водорода (природного стабильного оксиданта) под действием антиоксидантов различной природы. Показано, что каталитически синтезированные наночастицы берлинской лазури сами по себе не проявляют антиоксидантной активности: не наблюдаются ни оксидазная (восстановление кислорода), ни каталазная (диспропорционирование пероксида водорода) активность. Кроме способности пищевых продуктов непосредственно восстанавливать пероксид водорода (некаталитическая АОА), была изучена каталитическая АОА. Обнаружено значительное усиление АОА образцов соков при добавлении нанозимов, даже для образцов, собственная некаталитическая АОА которых ранее была за пределами чувствительности метода. При этом наблюдалась линейная зависимость скорости разложения пероксида водорода от концентрации добавленных наночастиц. Измеренная АОА не зависела от используемого сенсора, но зависела от исходной некаталитической АОА. Разработанный каталитический метод оценки АОА особенно ценен для продуктов, которые практически не проявляют некаталитической трансформации пероксида водорода.

Вохмянина Д.В., к.х.н., vokhmyanina@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория электрохимических методов).

4. Билюминесцентные клетки *Escherichia coli*, синтезирующие рекомбинантную термостабильную люциферазу светляков, впервые использованы в качестве тест-системы для изучения влияния стрессовых воздействий на живые клетки. Предложен метод селективного определения активности люциферазы вне и внутри клеток. Показано, что люцифераза

является чувствительным биомаркером для регистрации действия мембран-активных агентов.

Lomakina G.Yu, Ugarova N.N. Bioluminescent test systems based on firefly luciferase for studying stress effects on living cells. Biophys. Rev., 2022, 14, 887-892.

Разработан высокочувствительный, быстрый биолюминесцентный метод определения концентрации АТФ внутри и вне микробных клеток. Метод использован для изучения влияния мембрано-активного антибиотика колистина на живые клетки *E. coli*. Показано, что колистин не только разрушает клеточные мембраны, как считалось ранее, но и подавляет синтез АТФ, что приводит к гибели клетки.

Ломакина Г.Ю., Угарова Н.Н. Изучение кинетики взаимодействия колистина с живыми клетками Escherichia coli биолюминесцентным методом. Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2022, 63 (1), 55-63.

Lomakina G.Yu, Ugarova N.N. Application of bioluminescent methods to study the effect of the membrane-active antibiotic colistin on bacterial cells. Photochem. Photobiol., 2022, 98, 1077-1083.

Угарова Н.Н., д.х.н., профессор, nugarova@gmail.com; Ломакина Г.Ю., к.х.н., lomakina0506@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра химической энзимологии, лаборатория физико-химических основ биоконверсии энергии).

5. Продолжена разработка гетерогенных методов анализа микроРНК, в которых в качестве детектирующей системы использована реакция усиленной хемилюминесценции, катализируемая полипероксидазой хрена. Для повышения чувствительности применены различные методы изотермической амплификации нуклеиновых кислот. В качестве носителей рассмотрены 96-луночные планшеты и магнитные частицы. Показано, что планшетные методы имеют большую производительность и меньшее время анализа. Разработанные методы апробированы для определения микроРНК в растворах коротких РНК, выделенных из лизатов клеток раковых линий HeLa, Caco-2, HepG2 и MCF7, что демонстрирует применимость методов для медицинской диагностики.

Solovjev A.M., Galkin I.I., Medved'ko A.V., Pletjushkina O.Yu, Zhao S., Sakharov I.Yu. Comparison of chemiluminescent heterogeneous and homogeneous-heterogeneous assays coupled with isothermal circular strand-

displacement polymerization reaction amplification for the quantification of miRNA-141. The Analyst, 2022, 147, 4293-4300.

Bodulev O.L., Galkin I.I., Zhao S., Pletyushkina O.Y., Sakharov I.Y. Quantitation of microrna-155 in human cells by heterogeneous enzyme-linked oligonucleotide assay coupled with mismatched catalytic hairpin assembly reaction. Biosensors. 2022, 12 (8), 570.

Safenkova I.V., Burkin K.M., Bodulev O.L., Razo S.C., Ivanov A.V., Zherdev A.V., Dzantiev B.B., Sakharov I.Yu. Comparative study of magnetic beads and microplates as supports in heterogeneous amplified assay of miRNA-141 by using mismatched catalytic hairpin assembly reaction. Talanta. 2022, 247, 123535.

Бодулев О.Л., Сахаров И.Ю. Планшетный хемилюминесцентный метод определения микроРНК-141, основанный на применении каталитической сборки шпилек и конъюгата стрептавидина и полипероксидазы. Журнал аналитической химии, 2022, 77 (4), 448-455.

Бодулев О.Л., Сахаров И.Ю. Современные методы определения микроРНК. Биохимия, 2022, 87 (4), 474-496.

Сахаров И.Ю., д.х.н., профессор, sakharovivan@gmail.com (Московский государственный университет им. М.В Ломоносова, Химический факультет, кафедра химической энзимологии).

6. Разработана методика определения в воде пластификатора дибутилфталата (ДБФ) – токсичного техногенного загрязнителя окружающей среды методом поляризационного флуоресцентного иммуноанализа (ПФИА). Методика основана на конкурентном взаимодействии с антителами ДБФ в пробе и меченного флуорофором ДБФ, возбуждении флуоресценции плоскополяризованным светом и регистрации поляризации флуоресценции излучаемого света. Синтезирован конъюгат аминоксаноидного флуоресцеина с сукцинат-дибутилфталатом, подтверждено его связывание с поликлональными антителами. Предел обнаружения ДБФ методом ПФИА – 0.35 мкг/мл, диапазон определяемых концентраций – 0.5–7.5 мкг/мл. Продолжительность анализа – 2 мин.

Барановская В.С., Берлина А.Н., Еремин С.А. Методика поляризационного флуоресцентного иммуноанализа для определения дибутилфталата в воде. Журнал аналитической химии, 2022, 77(4). 384–390.

Оценена возможность использования поляризации флуоресценции для выявления бруцеллезных антител в сыворотке крови крупного рогатого скота. Антигеном служил флуоресцентно меченный олигосахарид,

полученный из *Brucella abortus* и *Brucella melitensis*. Показано, что сигнал поляризации флуоресценции увеличивается пропорционально содержанию антител в положительных сыворотках. Полученные результаты подтверждают возможность применения поляризации флуоресценции для обнаружения антител против бактерий рода *Brucella*.

Определение уровня лактоферрина человека (ЛФЧ) необходимо для контроля качества молока с целью возможной терапевтической коррекции. Для определения и контроля концентрации ЛФЧ методом ПФИА использованы конъюгаты с флуоресцеин изотиоцианнатом двух однодоменных антител верблюда к ЛФЧ, не взаимодействующих с лактоферрином козы. Разработана методика неконкурентного ПФИА, определен предел обнаружения ЛФЧ – $(2,1 \pm 0,2)$ мкг/мл, линейный диапазон определения концентраций – 3–10 мкг/мл.

Мухаметова Л.И., Еремин С.А., Арутюнян Д.А., Горяйнова О.С., Иванова Т.И., Тиллиб С.В. Поляризационный флуоресцентный иммуноанализ лактоферрина человека в молоке с использованием однодоменных антител. Биохимия, 2022, 87 (12), 2065–2077.

Комбинации сульфаниламидов (SA) и антибактериальных синергистов (ASG), используемых для лечения заболеваний и стимуляции роста, загрязняют пищевые продукты животного. Для одновременного обнаружения SA и ASG в пище разработан высокопроизводительный скрининговый метод иммуноанализа с двойной флуоресценцией и поляризацией. Для достижения высокой чувствительности и широкой специфичности выбрана оптимальная комбинация трейсеров и антител.

Мухаметова Л.И., Еремин С.А., Жердев Д.О., Складов О.Д., Бабичева О.В., Брезгин В.М., Быкова Н.Н. Диагностика бруцеллеза методом поляризации флуоресценции. Ветеринария, 2022, 6, 25-30.

Duan C., Zhang Y., Li P., Li Q., Yu W., Wen K., Eremin S.A., Shen J., Yu X., Wang Z. Dual-wavelength fluorescence polarization immunoassay for simultaneous detection of sulfonamides and antibacterial synergists in milk. Biosensors, 2022, 12, 1053.

Еремин С.А., д.х.н., профессор, saeremin@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра химической энзимологии).

7. В рамках создания основ ультрачувствительной детекции нуклеиновых кислот с использованием электрохимических биосенсоров проведены работы по объединению изотермической амплификации ДНК с

прямым электрохимическим обнаружением ДНК-ампликонов путем введения в ДНК электроактивных нуклеотидов в ходе амплификации.

Исследовано электрохимическое поведение ряда 2'-дезоксиуридин-5'-трифосфатов, модифицированных ароматическими группами 4-нитротолуола, флуоресцеина или родамина (dUTP-N, dUTP-FI и dUTP-Rh). Модифицированные нуклеотиды оценивали в качестве электроактивных «меток» и субстратов полимераз для детекции продуктов ПЦР и изотермической амплификации (методы RPA и RCA). Помимо нуклеотидов с новыми электроактивными «метками» (флуоресцентные красители и нитроароматические соединения), продолжили работу с 2'-дезоксиуридин-5'-трифосфатами, модифицированными остатками тирозина или триптофана (dUTP-Y и dUTP-W). Они хорошо зарекомендовали себя в качестве субстратов в ПЦР-анализе и изотермической амплификации RPA. Все изученные производные dUTP обладают выраженной электрохимической активностью в области окисления и/или в области восстановления и могут служить электроактивными «метками» для электроанализа молекул ДНК. Однако только нуклеотиды dUTP-N1 и dUTP-FI хорошо совместимы с ПЦР и RPA. Отмечено необычное поведение модифицированных dUTP в ПЦР – выходы модифицированных продуктов в несколько раз меньше, чем немодифицированных ДНК-ампликонов. Нарботанные двунитевые ПЦР-ампликоны (dsDNA-N1 и dsDNA-FI длиной 210 пар оснований) успешно регистрируются методом квадратно-волновой вольтамперометрии, тогда как немодифицированные ДНК той же длины не дают сигналов в исследуемой области потенциалов. Чувствительность обнаружения «меченых» ампликонов может быть повышена посредством увеличения скорости развертки потенциала в КВА, а также предварительной адсорбции образца на поверхности рабочего электрода.

Супрун Е.В., Будников Г.К. Биоэлектрохимия как область анализа: исторические аспекты и современное состояние. Журнал аналитической химии. 2022, 77 (6), 490–513.

Супрун Е.В., д.б.н., lenasuprun@mail.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра радиохимии; НИЛ радионуклидов и меченых соединений; Научно-исследовательский институт биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича, лаборатория биоэлектрохимии); Будников Г.К., д.х.н. профессор, herman.budnikov@kpfu.ru (Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, кафедра аналитической химии).

8. Для выявления в пробах воды дибутилфталата – пластификатора, широко используемого при производстве синтетических упаковочных материалов, разработана иммунохроматографическая тест-система. Принцип ее функционирования основан на конкуренции между молекулами дибутилфталата, потенциально присутствующими в тестируемой пробе, и производным дибутилфталата, конъюгированным с белком и нанесенным на рабочую мембрану иммунохроматографической тест-полоски, за связывание со специфическими антителами, адсорбционно иммобилизованными на поверхности наночастиц золота. При инструментальной регистрации окрашивания на мембране, обеспечиваемого связыванием золотых наночастиц, предел обнаружения дибутилфталата составил 33 нг/мл, диапазон определяемых концентраций – 42–1500 нг/мл. Присутствие в пробах других моно- и дизамещенных фталатов, а также фталевой кислоты не приводило к ложноположительным результатам.

Berlina A.N., Ragozina M.Y., Komova N.S., Serebrennikova K.V., Zherdev A.V., Dzantiev B.B. Development of lateral flow test-system for the immunoassay of dibutyl phthalate in natural waters. Biosensors, 2022, 12 (11), 1002.

Разработана мембранная тест-система для выявления ионов ртути (Hg^{2+}) в пробах воды. В тест-системе используются стабилизированные цитрат-ионами и детергентом Твин-20 наночастицы золота и конъюгат меркаптоянтарной кислоты с белком-носителем. Взаимодействия реагентов происходят при движении пробы по рабочей мембране тест-системы под действием капиллярных сил. Ртуть, восстановленная цитрат-ионами, связывается с поверхностью наночастиц золота, что обеспечивает возможность связывания модифицированных наночастиц на участке мембраны с предварительно иммобилизованным конъюгатом меркаптоянтарная кислота – белок и визуально наблюдаемого окрашивания данной зоны. Предел обнаружения ионов ртути – 0,13 нг/мл, что удовлетворяет требованиям контроля безопасности питьевой воды. Продолжительность тестирования – 11 мин. Показана селективность тест-системы: другие контролируемые токсичные катионы, а также ионы, находящиеся в высоких концентрациях в природных водах, не вызывают окрашивания. Таким образом, предложенная тест-система обеспечивает возможность простого внелабораторного контроля наличия Hg^{2+} в пробах воды.

Komova N.S., Serebrennikova K.V., Berlina A.N., Zherdev A.V., Dzantiev B.B. Low-tech test for mercury detection: A new option for water quality assessment. Chemosensors, 2022, 10 (10), 413.

Для высокочувствительного обнаружения фикотоксина окадаевой кислоты в пробах воды, рыбы и морепродуктов разработана иммунохроматографическая тест-система с использованием в качестве нанодисперсного носителя и маркера нанозима Au@Pt, обладающего пероксидазоподобной активностью. Трансформация субстрата (диаминобензидина) в окрашенный продукт приводит к усилению регистрируемого оптического сигнала вследствие формирования единичной частицей нанозима множества молекул регистрируемого продукта и, как результат – к снижению предела обнаружения окадаевой кислоты в конкурентном формате иммунохроматографии. Тест-система характеризуется инструментальными и визуальными пределами обнаружения окадаевой кислоты, равными 0.5 нг/мл и 10 нг/мл, соответственно. Продолжительность тестирования – 20 мин.

Hendrickson O.D., Zvereva E.A., Panferov V.G., Solopova O.N., Zherdev A.V., Sveshnikov P.G., Dzantiev B.B. Application of Au@Pt nanozyme as enhancing label for sensitive lateral flow immunoassay of okadaic acid. Biosensors, 2022, 12 (12), 1137.

Для быстрого обнаружения охратоксина А (ОТА), часто встречающегося в пищевых продуктах токсиканта грибного происхождения, разработана гомогенная аналитическая система на основе Фёрстеровского переноса энергии. В формируемых межмолекулярных комплексах донором при переносе энергии является флуорофор аминотетрафлуоресцеин (АМФ), а акцептором – наночастицы золота. Синтезированный конъюгат АМФ-ОТА и молекулы ОТА в пробе конкурируют за связывание с антителами против ОТА на поверхности наночастиц, и регистрируемая интенсивность флуоресценции АМФ определяется соотношением конкурентов. Минимальная выявляемая концентрация ОТА составляет 0,02 нг/мл, диапазон определяемых концентраций ОТА в пробах – 0,09–3,12 нг/мл. Эффективность аналитической системы подтверждена при тестировании проб пшеницы и вина. Степень выявления ОТА варьировала от 70,8 до 115,8%, относительное стандартное отклонение определяемых концентраций не превосходило 10%. Важным преимуществом предложенного подхода является одностадийное тестирование, не требующее каких-либо действий между смешиванием реагентов и пробы и конечной регистрацией флуоресценции.

Serebrennikova K.V., Samokhvalov A.V., Zherdev A.V., Dzantiev B.B. A fluorescence immunosensor for ochratoxin A based on resonance energy transfer between fluorescein derivative and gold nanoparticles. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 114, 104806.

Дзантиев Б.Б., д.х.н., профессор, dzantiev@inbi.ras.ru (ФИЦ Биотехнологии РАН, лаборатория иммунобиохимии).

9. Разработаны подходы и методы для исследования влияния лекарственных препаратов на ДНК как модель фармакогеномики. В качестве инструментов исследования предложены высокочувствительные электрохимические методы анализа, такие как циклическая и дифференциально-импульсная вольтамперометрия, позволяющие количественно оценить взаимодействие препаратов с дцДНК, рассчитать ДНК-опосредованную токсичность, константы связывания, выявить смещение потенциала электрохимического окисления гетероциклических оснований в присутствии характеризуемых препаратов. Разработанный алгоритм анализа и количественные параметры взаимодействий ДНК–лиганд позволили сделать выводы о механизмах этих процессов.

Пронина В.В., Агафонова Л.Е., Масамрех Р.А., Кузиков А.В., Шумянцева В.В. Взаимодействие противоопухолевого препарата ацетата абиратерона с дцДНК. Biomedical Chemistry: Research and Methods, 2022, 5 (2), e00174.

Масамрех Р.А., Кузиков А.В., Филиппова Т.А., Щербаков К.А., Веселовский А.В., Шумянцева В.В. Взаимодействие абиратерона и его фармакологически активного метаболита D4A с цитохромом P450 2C9 (CYP2C9). Биомедицинская химия, 2022, 68 (3), 201-211.

Шумянцева В.В., д.б.н., профессор, Viktoria.shumyantseva@ibmc.msk.ru (НИИ биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича, лаборатория биоэлектрохимии).

10. Впервые изучены пиллар[n]арен[m]хиноны, содержащие 1–3 бензохиноновых фрагмента, как потенциальные медиаторы электронного переноса в составе электрохимических сенсоров и биосенсоров. Установлено независимое обратимое восстановление хиноновых фрагментов в гомогенных условиях (на стеклоуглеродном электроде) и на поверхности электрода, дополнительно модифицированной углеродной чернью.

Установлено, что в гетерогенных условиях область линейности градуировочной зависимости определения пиллар[n]арен[m]хинонов ограничена процессами самосборки макроциклов с образованием наноразмерных частиц, которые были зафиксированы с помощью сканирующей электронной микроскопии. Определены кинетические параметры электронного переноса и условия регистрации вольтамперометрического сигнала макроциклов в зависимости от pH, электролитного состава и условий иммобилизации на поверхности углеродной черни. Проведен скрининг потенциальных аналитов, способных к образованию комплексов «гость–хозяин» с изученными макроциклами. Выявлено селективное связывание тирозина пилларареном с двумя бензохиноновыми фрагментами. Исследованные пиллар[n]арен[m]хиноны показали высокую электрокаталитическую активность в составе ферментных сенсоров на мочевую кислоту (фермент уриказы) и тиохолин (фермент ацетилхолинэстеразы).

Разработана проточная ячейка со сменным ферментным реактором и планарным углеродным электродом, модифицированным сополимером метиленового синего и тионина и декагидроксилированным пиллар[5]ареном. Ячейку изготавливали из полимолочной кислоты с помощью 3D-печати. Иммобилизация ацетилхолинэстеразы на внутренней стороне сменного реактора позволила получить сигнал на тиохолин, образующийся при ферментативном гидролизе ацетилтиохолина. Впервые предложено использовать в качестве аналитического сигнала катодный ток регенерации активной формы пиллар[5]арена, что исключает мешающее влияние окисляющихся органических соединений – компонентов биологических жидкостей. Проточный ацетилхолинэстеразный сенсор прошел апробацию в определении берберина и донепезила – лекарственных препаратов для лечения болезни Альцгеймера, а также карбофурана, карбаминатного пестицида. Установлена возможность прямого определения ингибиторов ацетилхолинэстеразы в биологических жидкостях (плазма крови, урина) и экстрактах из растительных продуктов с минимальной пробоподготовкой.

Разработаны ДНК-сенсоры с вольтамперометрической и импедиметрической регистрацией сигнала на основе полиэлектролитных комплексов, сформированных путем послойного осаждения дендримеров на ядре тиакаликс[4]арена с положительно заряженными концевыми группами заместителей в конфигурациях конус, частичный конус и 1,3-альтернат (1-3

поколения) и нативной ДНК. Определены характеристики электронного переноса с участием редокс-индикатора, различающегося зарядом (феррицианид-ионы, метиленовый зеленый, гидрохинон). Установлено влияние генерации тиакаликсарена, конфигурации и числа слоев полиэлектролитного комплекса на характеристики электронного переноса и возможности регистрации биоспецифических взаимодействий с участием ДНК. Показана возможность высокочувствительного определения интеркалирования ДНК антрациклиновыми противораковыми препаратами с пределами обнаружения ниже 0.1 нМ, а также установления источника ДНК и ее термического либо окислительного повреждения. Разработанные ДНК-сенсоры могут найти применение в предварительном тестировании ДНК-повреждающих факторов и изучении фармакокинетики антрациклиновых препаратов в химиотерапии онкологических заболеваний.

Евтюгин Г.А. д.х.н., профессор, Gennady.Evtugyn@kpfu.ru (Казанский (Приволжский) федеральный университет, кафедра аналитической химии).

11. Изучены условия формирования распознающего слоя пьезоэлектрического иммуносенсора на основе магнитных углеродных наноконкомпозитов (МУНК) под действием внешнего магнитного поля, что позволяет существенно сократить продолжительность процедуры с 24 до 1,5 ч и повысить стабильность связи с поверхностью электрода. Установлено влияние размера и концентрации магнитных наночастиц (МНЧ) в композите на аналитические характеристики гравиметрического иммуносенсора. Методом сканирующей электронной микроскопии определены средние размеры наночастиц Fe_3O_4 , синтезированных методом соосаждения, в том числе с последующей силанизацией их поверхности. Показано, что силанизация МНЧ приводит к увеличению диаметра и массы, а также способствует образованию поверхностных аминогрупп, которые прочно связываются с карбоксильными группами углеродных нанотрубок (УНТ). Разработана методика определения пенициллина G с помощью пьезоэлектрического иммуносенсора в конкурентном формате иммуноанализа. Разработанные сенсоры апробированы при определении пенициллина G в молоке и мясе методом добавок. Диапазон определяемых концентраций антибиотика составляет 1–450 нг/мл, предел обнаружения равен 0.5 нг/мл.

мясе методом добавок. Диапазон определяемых концентраций антибиотика составляет 1–450 нг/мл, предел обнаружения равен 0.5 нг/мл.

Разработан пьезоэлектрический иммуносенсор на основе МУНК для определения аристолохиевой кислоты, присутствующей в многолетних травах и деревянистых лианах семейства кирказоновых и запрещенной к применению из-за риска злокачественных новообразований и токсической нефропатии. Установлены концентрации белковых конъюгатов на основе овальбумина (OVA) и бычьего сывороточного альбумина (BSA) и степень разбавления антител, обеспечивающие оптимальные характеристики сенсора. Применение распознающего слоя на основе конъюгатов OVA и BSA позволяет определять аристолохиевую кислоту в диапазоне (нг/мл) 50-400 и 100-300, соответственно. Оценена селективность определения аристолохиевой кислоты в растительном сырье. Сенсор апробирован для определения аристолохиевой кислоты в образцах китайского фиточая и БАД для похудения.

Ермолаева Т.Н., д.х.н., профессор, etn@stu.lipetsk.ru; Фарафонова О.В., к.х.н., ov.farafonova@yandex.ru (Липецкий государственный технический университет, кафедра химии).

12. Разработаны полупроводниковые нанокристаллы (квантовые точки, КТ), перспективные для применения в биосенсинге и биоимиджинге благодаря ярким и стабильным фотолюминесцентным свойствам. Для оценки преимуществ силанизации поверхности КТ систематически исследовано влияние архитектуры ядра/мультиоболочки КТ CdSe/CdS/ZnS и условий силанизации на оптические свойства получаемых силанизированных КТ. Оптические свойства покрытых силикатом КТ CdSe/CdS/ZnS лучше всего сохраняются в присутствии толстой промежуточной оболочки CdS (6 монослоев), обеспечивающей высокий квантовый выход фотолюминесценции, и относительно толстой внешней оболочки ZnS (4,5 монослоя), эффективно защищающей КТ от химических изменений во время покрытия оболочкой оксида кремния. Максимальный квантовый выход люминесценции – около 46% – достигнут в результате микроэмульсионной процедуры нанесения покрытия оксида кремния с использованием поверхностно-активного вещества Brij L4. Полученные диспергируемые в воде КТ являются хорошими оптическими метками для применения в иммуноанализе, биомедицине и биовизуализации. Синтезированные КТ

использованы в качестве люминесцентных меток при определении кардиомаркеров BNP и NT-pro-BNP в крови человека в микропланшетном и иммунохроматографическом форматах. Значение отсечки NT-proBNP иммунохроматографического теста в сыворотке составило 1,5 нг/мл.

Goryacheva, O.A., Wegner, K.D., Sobolev, A.M. Häusler I., Gaponik N., Goryacheva I.Y., Resch-Genger U. Influence of particle architecture on the photoluminescence properties of silica-coated CdSe core/shell quantum dots. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2022, 414, 4427–4439.

Goryacheva O.A., Ponomaryova T.D., Drozd D.D., Kokorina A.A., Rusanova T.Y., Mishra P.K., Goryacheva I.Y. Heart failure biomarkers BNP and NT-proBNP detection using optical labels. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2022, 146, 116477.

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

13. Исследованы параметры анодного электрода микробного топливного элемента (МТЭ) на основе разработанного ранее композиционного материала. Базовыми компонентами композиции являлись проводящий полимер ПЭДОТ:ПСС, графен и гель Нафион. В качестве биокатализатора использованы бактерии *Gluconobacter oxydans*. Исследована долговременная генерация электроэнергии с одновременной очисткой бытовых сточных вод. Показано, что при очистке сточных вод, полученных на очистных сооружениях г. Пущино, уровень ХПК (химического потребления кислорода) снижался на 32%; генерируемая мощность достигала 81 мВт/м² при кулоновской эффективности элемента в 40%.

Исследованы параметры биосенсоров, получаемых при иммобилизации клеток *G. oxydans* адсорбцией на бактериальной целлюлозе (БЦ). В качестве основы биосенсоров использованы печатные электроды, модифицированные терморасширенным графитом (ТРГ). Модификация печатных электродов ТРГ и БЦ позволяет создавать стабильные рецепторные элементы с нижним пределом детекции глюкозы 25 мкМ.

Определены кинетические характеристики биосенсора на бензоат с актинобактерией *Rhodococcus opacus* 1CP в качестве культуры-рецептора. Показано участие конститутивных систем в транспорте бензоата и 3-хлорбензоата в клетки.

Оценены кинетические параметры биосенсоров для детекции фузариевой кислоты, сформированных на основе бактерии *Bacillus subtilis* или микромицета *Fusarium oxysporum* f sp. *vasinfectum*. Определены константы, характеризующие действие токсичного субстрата на клетки культур-рецепторов.

Решетилов А.Н., д.х.н., профессор, anatol@ibpm.pushchino.ru (Пушинский научный центр биологических исследований РАН, Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина, лаборатория биосенсоров).

14. Серебряные конъюгаты Ab@AgNPs и Ab@AgNP/Ag2SNPs успешно применены в электрохимическом иммуноанализе иммуноглобулинов собаки. Показана стабильность конъюгатов иммуноглобулинов с наночастицами серебра при хранении до года. Полученные результаты демонстрируют возможности использования конъюгатов серебра в качестве альтернативы конъюгатам, меченым ферментными метками.

Разработан новый электрохимический иммуносенсор для определения карбарила в муке зерновых культур. Конъюгат с электрохимической медной меткой используется в прямом твердофазном конкурентном иммуноанализе для определения карбарильных остатков с пределом обнаружения 0,08 мкг/кг и диапазоном определяемых содержаний от 0,8 до 32,3 мкг/кг. Иммуносенсор сочетает высокую чувствительность, селективность, надежность и позволяет исключить использование токсичных реагентов, а также сократить время анализа по сравнению с традиционным иммуноферментным анализом.

Дорожко Е.В., к.х.н., evd@tpu.ru (Национальный исследовательский Томский политехнический университет, отделение инженерии ИШПР).

15. Получен и охарактеризован экстракт огурца (*Cucumis sativus*) с аскорбат-оксидазной активностью. Показана эффективность его использования для пробоподготовки при определении полифенолов в пищевых продуктах и биологических жидкостях.

Моросанова Е.И., д.х.н., профессор, emorosanova@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования).

16. Вышла в свет коллективная монография, в которой описано использование высокочувствительного биoluminesцентного метода определения аденозинтрифосфата (АТФ) в различных областях: санитарии, биомедицине, токсикологии и в решении различных экологических проблем. Широкое практическое применение этого анализа основано на разработке с участием авторов монографии препаратов рекомбинантной термостабильной люциферазы светляков. Суммированы результаты в виде рекомендаций по применению биoluminesцентной АТФ-метрии с использованием этого препарата люциферазы, который успешно коммерциализован. Монография будет полезной для студентов, аспирантов, научных сотрудников, специализирующихся в области аналитической и биоорганической химии, физико-химической биологии, химической энзимологии, токсикологии, биохимии, биомедицины, микробиологии, а также может использоваться как пособие для пользователей методов АТФ-метрии.

Ефременко Е.Н., Угарова Н.Н., Ломакина Г.Ю., Сенько О.В., Степанов Н.А., Маслова О.В., Асланлы А.Г., Лягин И.В. Биoluminesцентная АТФ-метрия: практические аспекты (под ред. Ефременко Е.Н., Угаровой Н.Н.), 2022, М.: «Научная библиотека», 376 с.

Опубликован обзор, в котором рассмотрено применение биoluminesцентного анализа АТФ в биологических объектах и системах, для которых уровень концентраций АТФ является одним из основных параметров, определяющих прогноз развития ситуаций и принимаемые решения. Санитарный контроль, микробный анализ в пищевой промышленности и медицине, мониторинг метаболического состояния биокатализаторов на основе живых микробных клеток являются основными областями применения биoluminesцентного анализа АТФ. Рассмотрены новые области работ, включающие создание синтетических микробных консорциумов, их внедрение для каталитической биodeградации пестицидов, подавления накопления метана в городских земельных полях, изготовление антимикробных повязок и защитных тканевых материалов и др.

Efremenro E., Senko O., Stepanov N., Maslova O., Lomakina G., Ugarova N. Luminescent analysis of ATP: Modern objects and processes for sensing. Chemosensors, 2022, 10 (11), 493.

Элементный анализ органических соединений

1. Восстановлена методика определения следовых содержаний хлора (0,1-0,5%) в концевых группах полимера на основе метода Шонигера с кулонометрическим окончанием.

Предложен экспрессный безнавесочный способ рентгенофлуоресцентного определения атомных отношений двух металлов (железа и платины) в составе производных ферроцена.

Разработано несколько вариантов определения примеси токсичного мономера ДАДМАХ (диаллилдиметиламмоний хлорида) в полимере

Буяновская А.Г., к.х.н., analyst@ineos.ac.ru (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, лаборатория микроанализа, Москва).

2. *Элементные профили растений рода Thymus L. дикорастущих на разных почвах в разных климатических условиях.* Растения рода *Thymus L.* традиционно используются в медицине и кулинарии благодаря наличию в них биологически активных соединений, обладающих фунгицидными, антибактериальными и другими лечебными свойствами, и оригинальными вкусовыми качествами. Генетические особенности и условия выращивания ответственно влияют на элементный состав синтезируемых лекарственных соединений. Однако информация о содержании и распределении элементов в органах дикорастущего тимьяна *Thymus L.* крайне ограничена.

Были собраны в период цветения два вида растений *Thymus L.*, произрастающих в различных климатических условиях на разных типах почв: *Thymus serpyllum L.* – в монгольской степи – и *Thymus baicalensis Serg. L.* – на побережье озера Байкал в России. Двадцать четыре элемента, включая Si, в почвах, корнях, стеблях, листьях и цветах были одновременно определены методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом, который не включает озоление или кислотное разложение образцов растений. Средние значения RSD составили 10-20%. Прослеживаемость результатов оценивалась на основе данных для сертифицированных стандартных образцов Tr-1 (Россия) и GSV-4 (Китай), полученные с помощью АЭС-ИСП и МС-ИСП. Впервые описаны 24 элементных профиля двух видов дикорастущего *Thymus L.* в последовательности “почва–корни–стебли–листья–цветы”. Максимальное

накопление Si в надземных органах растений указывает на необходимость этого элемента в жизненном цикле растения, приобретенную в ходе эволюции. Поведение Zr в надземных органах растений аналогично поведению Fe, Ca, Mg, Cr, Co и Ni: чем выше содержание элемента в почве, тем больше его накапливается в надземных органах растений (листьях и цветах). Pb, Ga и Be токсичны для исследованных растений.

Практическое значение. Показано преобладание генетической устойчивости растений над влиянием почвенно-климатических условий. Полученные данные могут быть полезны для сбора дикого тимьяна и получения высококачественного пищевого и фармацевтического сырья с заданным химическим составом и контролируемой биологической активностью.

Vasil'eva, I. E., Shabanova, E. V., Byambasuren, T., & Khuukhenkhuu, B. (2022). Elemental Profiles of Wild Thymus L. Plants Growing in Different Soil and Climate Conditions //Applied Sciences, 12(8), 3904. <https://doi.org/10.3390/APP12083904>

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

Методы разделения и концентрирования.

Общие вопросы пробоподготовки

Изучено влияние предварительной обработки зеленых и обжаренных зерен кофе арабика медленным (МЗ) и быстрым (БЗ) замораживанием, микроволновым излучением (МВИ), холодной атмосферной плазмой (ХАП), на антиоксидантную активность (АОА) их водных экстрактов. После МЗ и БЗ при -19 °С в течение 24 ч во всех образцах экстрактов наблюдалось увеличение АОА на 4,1–17,2%. Обработка МВИ мощностью 800 Вт в течение 60 с сопровождалась увеличением АОА экстракта зеленого кофе на 5,7%, в то время как АОА экстрактов обжаренного кофе изменялась незначительно. Последовательные комбинированные обработка МЗ + МВИ и БЗ + МВИ привели к аддитивному/синергетическому увеличению АОА экстрактов зеленого/обжаренного кофе, вплоть до +23,0%. После обработки ХАП с параметрами диэлектрического барьерного разряда 1 мкс, 15 кВ и 200 Гц в течение 5 и 15 минут зеленый кофе показал снижение АОА экстракта на

3,8% и 9,7% соответственно, в то время как АОА экстрактов обжаренного кофе изменялась незначительно. Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения МЗ, БЗ, МВИ и комбинированных обработок на предэкстракционной стадии подготовки кофейных зерен с целью увеличения выхода антиоксидантных экстрактивных веществ.

A. Tarasov, A. Bochkova, I. Muzyukin, O. Chuginova, N. Stozhko. The Effect of Pre-Treatment of Arabica Coffee Beans with Cold Atmospheric Plasma, Microwave Radiation, Slow and Fast Freezing on Antioxidant Activity of Aqueous Coffee Extract // Applied Sciences. – 2022. – Vol. 12. – No. 12. – 5780. – DOI 10.3390/app12125780.

Стожко Н.Ю., д.х.н., профессор, sny@usue.ru; Тарасов А.В., tarasov_a.v@bk.ru (Уральский государственный экономический университет), кафедра физики и химии, научно-инновационный центр сенсорных технологий, Екатеринбург).

Сорбционные методы

1. Методом магнитной твердофазной экстракции изучена сорбция и концентрирование на наночастицах магнетита размером 12 ± 2 нм, модифицированных полиэтиленимином (ПЭИ), двух синтетических пищевых красителей Желтый «Солнечный закат» (Е110) и Кармуазин (Е122). Изучено влияние рН, массы сорбента, времени сорбции, концентрации красителя, построены изотермы сорбции, проведено сравнение моделей сорбции Ленгмюра, Дубинина-Радушкевича и Фрейндлиха, оценены кинетические зависимости сорбции анионных красителей. Сорбция красителей лучше описывается изотермой Ленгмюра. Установлено, что максимальная степень извлечения для Е110 наблюдается при рН 9, для Е122 при рН 8 - 10, так как в этих средах возможна частичная диссоциация гидроксильной группы и образование трехзарядной формы красителей. Показано, что для количественной десорбции красителей с поверхности сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4@PЭИ$ в течении 5 мин достаточно 1-2 мл 0.1 М NaOH. Выявлено, что возможно концентрирование красителей из объемов 50, 100, 200 и 250 мл с максимальным коэффициентом концентрирования 87. Сорбент можно регенерировать и использовать для количественного извлечения красителей 6-7 раз. С применением разработанной методики проведено определение красителей в двух напитках.

Штыков С.Н., д.х.н., профессор, shtykovsn@mail.ru (Саратовский национальный исследовательский государственный университет, кафедра аналитической химии и химической экологии).

2. Синтезированы магнитные сорбенты с молекулярно импринтированными полимерами (МИП) на основе N-винилпирролидона и этиленгликольдиметакрилата с отпечатками 2-хлорфенола, 4-хлорфенола, 2-нитрофенола, 4-нитрофенола, бисфенола А, п-трет-бутилфенола, 4-нонилфенола, трет-нонилфенола, 4-октилфенола. Получены изотермы сорбции и оценена сорбционная способность и селективность синтезированных магнитных МИП по отношению к фенолам, рассчитаны коэффициенты селективности. Максимальные коэффициенты селективности получены для МИП с отпечатками 4-нонилфенола.

Губин А.С., Кушнир А.А., Суханов П.Т. Сорбционное концентрирование фенолов из водных сред магнитными молекулярно импринтированными полимерами на основе N-винилпирролидона (Часть 2) // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2022. – Т.22, №3. – С. 274 – 283.

Суханов П.Т., д.х.н., профессор, pavel.suhanov@mail.ru; Губин А.С., к.х.н., goubinne@mail.ru; Кушнир А.А., к.х.н. kushnir_aleksei@mail.ru; (Воронежский государственный университет инженерных технологий, кафедра физической и аналитической химии, кафедра технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности).

3. Синтезирован сорбент на основе наночастиц (НЧ) магнетита и гуминовых кислот, выделенных из сапропеля. Размеры НЧ сорбента и магнитного ядра составляют соответственно 218–302 и 14 нм, намагниченность насыщения – 35 emu/g. Синтезированный сорбент обеспечивает степени извлечения 87-95 % алкилфенолов, бисфенола А и 17-β-эстрадиола, при этом коэффициенты концентрирования достигаются 1550 – 1815. Изучена сорбция хлорфеноксикарбоновых кислот – 2,4-дихлорфеноксисуксусной кислоты (2,4-DCP) и 2,4-дихлорфенола (2,4-D) из водной среды магнитным биосорбентом на основе углей, полученных из лузги подсолнечника и рисовой шелухи и наночастиц магнетита (Fe₃O₄). Предложена методика измельчения, синтеза и модифицирования.

Установлено влияние рН, массы сорбента, продолжительности сорбции и степени десорбции на степень извлечения хлорфеноксикарбоновых кислот.

Суханов П.Т., д.х.н., профессор, pavel.suhanov@mail.ru; Губин А.С., к.х.н., goubinne@mail.ru; Кушнир А.А., к.х.н., kushnir_aleksei@mail.ru; Сыпко К.С., kssypko@mail.ru; (Воронежский государственный университет инженерных технологий, кафедра физической и аналитической химии, кафедра технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности).

4. Разработан способ модифицирования кремнезема с привитыми группами иминодиуксусной кислоты (ХМК-ИДА) наночастицами магнетита. Полученный магнитный сорбент применен для сорбционного концентрирования ионов металлов из водных растворов. Установлено, что сорбционные свойства полученного магнитного сорбента (область рН максимального извлечения, эффективность извлечения, кинетика сорбции) идентичны свойствам исходного сорбента.

Изучены сорбционные свойства магнитного гидрофобизированного кремнезема (ХМК-С16/Fe₃O₄) по отношению к некоторым ПАУ, установлены параметры сорбции. Предложено использовать магнитный гидрофобизированный кремнезем (ХМК-С16-100/Fe₃O₄) в процессе пробоподготовки при определении ряда лекарственных препаратов (4-хлорфенилмочевины, дифлубензурана) в почках крупного рогатого скота (совместно с сотрудниками Биоаналитической лаборатории "ООО "НВЦ Агроветзащита"). Установлено, что применение ХМК-С16-100/Fe₃O₄ для очистки ацетонитрильных экстрактов почек позволяет сократить время проведения анализа.

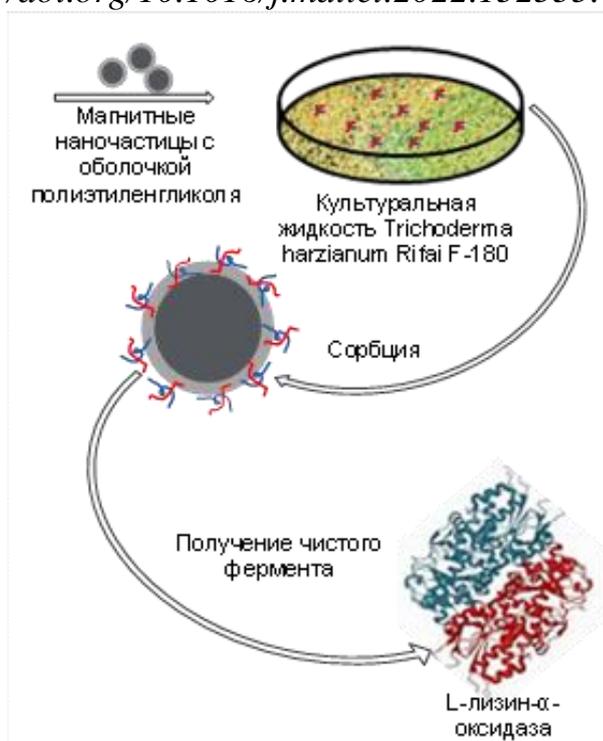
Тихомирова Т.И., д.х.н., tikhomirova-tatyana@yandex.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования).

5. Разработан новый межфазный метод синтеза магнитных наночастиц, модифицированных полиэтиленгликолем (Fe₃O₄@ПЭГ), для получения сорбента с большой удельной поверхностью, физической стабильностью и биосовместимостью. Синтезированный сорбционный наноматериал Fe₃O₄@ПЭГ применен для выделения L-лизин- α -оксидазы (ЛО) из

культуральной жидкости *Trichoderma harzianum* Rifai F-180. Выделенный фермент ЛО обладает уникальными бактериологическими, противовирусными и противоопухолевыми свойствами. Магнитные наночастицы позволяют добиться высокой степени чистоты выделяемого фермента, что чрезвычайно важно для его практического применения.

Исследования выполнены совместно с коллегами из НИЦЭМ им Н.Ф. Гамалеи, РУДН и ИОНХ РАН.

V. Shkinev, V. Maksimova, O. Mokhodoeva, V. Larichev, B. Spivakov, O. Osmolovskaya, A. Egorova, I. Smirnova, R. Dzhenloda (2022). Nanosized magnetite modified with poly(ethylene glycol) for efficient sorption of L-lysine- α oxidase from the culture fluid // Materials Letters. – 2022. – V. 323. – P. 132535, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132535>.



Шкинев В.М., д.х.н., yshkinev@mail.ru; Моходоева О.Б., к.х.н., olga.mokhodoeva@mail.ru (Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, лаборатория концентрирования, Москва).

6. Изучена сорбция антиракового препарата доксорубицина (DOX) на наночастицах магнетита, модифицированных полиэтиленгликолем МНЧ@ПЭИ, полистиролсульфонатом МНЧ@ПСС, декстраном МНЧ@Декс и пористым углеродом МНЧ@С. По сорбционной емкости наносорбенты при рН 7.4 располагаются в следующем порядке: МНЧ@ПЭИ (691) >

МНЧ@ПСС (325) > МНЧ@С (151) > МНЧ@Декс (63) > Fe₃O₄ (45) мг/г. Процент высвобождения (десорбции) препарата варьирует от 30 для МНЧ@ПСС до 13–16 для МНЧ@Дех и МНЧ@С и примерно до 6% для Fe₃O₄ и МНЧ@ПЭИ после 30-минутной инкубации при pH 5,0. Медленное высвобождение лекарственного средства будет означать пролонгированное ингибирующее опухоль действие на пораженную ткань или орган. Анализ жизнеспособности клеток клеточной линии Neuro2A для образцов ПЭИ и ПСС-модифицированного магнетита не показал отрицательного влияния на жизнеспособность клеток.

Штыков С.Н., д.х.н., профессор, shtykovsn@mail.ru (Саратовский национальный исследовательский государственный университет, кафедра аналитической химии и химической экологии); Хабибуллин В.Р., vladhab1995@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедра аналитической химии).

7. Разработаны способы получения гидрозолей фракции 50-200 нм ионообменных материалов на основе сополимера стирола и дивинилбензола со свойствами анионообменника и катионообменника и композитов с лекарственными веществами на их основе. Показано, что композиты наноионитов и лекарственных веществ могут осуществлять таргетную доставку противоопухолевых препаратов.

Долгоносков А.М., д.х.н., amdolgo@mail.ru; Тимербаев А.Р., д.х.н., Хамизов Р.Х., член-корр. РАН (Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, лаборатория сорбционных методов, Москва).

8. Предложено два подхода к функционализации поверхности силикагеля для получения материалов с ковалентно иммобилизованными высокорекреационноспособными альдегидными группами. Ковалентная иммобилизация альдегидных групп в первом случае достигается за счет «клик»-реакции Cu(I)-катализируемого азидо-алкинового циклоприсоединения 4-(проп-2-ин-1-илокси)бензальдегида и 3-азидопропил-силикагеля. Во втором случае модифицирование поверхности осуществляется за счет реакции алкилирования гидроксibenзальдегидов 3-хлорпропил-силикагелем. Полученные образцы силикагелей охарактеризованы данными ИК-спектроскопии и термического анализа.

Разработана спектрофотометрическая методика определения альдегидных групп на поверхности силикагеля с использованием 2,4-динитрофенилгидразина (2,4-ДНФГ), основанная на реакции конденсации между привитыми на поверхности альдегидными группами и 2,4-ДНФГ. Предложенная методика определения альдегидных групп апробирована на полученных образцах силикагеля. Показано, что при варьировании условий модифицирования поверхности можно получить материалы с различной функциональной емкостью по альдегидным группам.

Патент на изобретение 2779483 С1, 08.09.2022. Заявка № 2021135606 от 02.12.2021. Коншина Дж. Н., Ефименко С.Е., Коншин В.В. Способ получения силикагеля с ковалентно иммобилизованными тиосемикарбазонными группами.

Патент на изобретение 2779760 С1, 13.09.2022. Заявка № 2021130389 от 18.10.2021. Коншина Дж. Н., Ефименко С.Е., Коншин В.В. Способ количественного определения альдегидных групп в модифицированных силикагелях.

Коншина Дж. Н., к.х.н., доцент, jfox@list.ru (Кубанский государственный университет, кафедра аналитической химии, Краснодар).

9. Проведено сравнение особенностей извлечения дофамина из водных растворов сорбентами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Strata-SDBL в статическом режиме, изучено влияние различных параметров (рН, времени контакта фаз, концентрации дофамина) на сорбцию. Наибольшая степень извлечения дофамина достигается при рН 8–9 на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и рН 5–11 на Strata-SDBL при времени сорбции 20 мин. Получены изотермы адсорбции дофамина на указанных сорбентах. Показано, что они относятся к классу изотерм Ленгмюра. Установлено, что $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ характеризуется значительно большей сорбционной емкостью по отношению к дофамину и большей константой адсорбции, чем Strata-SDBL. Высказано предположение, что сорбция дофамина на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ осуществляется преимущественно за счёт электростатических взаимодействий и водородных связей, а на Strata-SDBL – за счёт гидрофобных и $\pi\text{-}\pi$ -взаимодействий. Для сорбционного концентрирования катехоламинов при их низких содержаниях в пробе целесообразно использовать $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; при этом сорбент Strata-SDBL может быть рекомендован для экспрессного концентрирования катехоламинов в динамическом режиме.

Горбунова М.В., к.х.н., masha13_1992@mail.ru, Апяри В.В., д.х.н., apyari@mail.ru, Дмитриенко С.Г., д.х.н., профессор, dmitrienko@analyt.chem.msu.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования).

10. Установлено более высокое сродство углеродных нанотрубок MKN-SWCNT-S1 (Канада) к D- гистидину по сравнению с L- изомером. Исследован механизм хирального разделения L- и D- гистидина углеродными нанотрубками на основе модели кластерной адсорбции и методов квантовой химии DFT. Показано, что L- и D- гистидин закреплены на нанотрубке в виде мономеров и различных кластеров сорбата. Выявлено, что разное положение мономеров L/D аланина на поверхности УНТ приводит к существенным различиям в структуре кластеров энантиомеров на поверхности хирального сорбента. Это объясняет различное сродство УНТ к энантиомерам и перспективность применения УНТ в технологиях получения хирально чистых веществ. Работа расширяет теорию трехточечного взаимодействия, используемую для интерпретации хиральных взаимодействий, и дает новое понимание механизма хирального разделения.

Бутырская Е.В., д.х.н., профессор, bev5105@yandex.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

11. Изучена сорбция метионина, триптофана и аргинина сорбентом на основе сшитого глутаровым альдегидом сульфэтилированного хитозана со степенью модифицирования 1.0 (СЭХ 1.0) с последующим определением аминокислот методом капиллярного зонного электрофореза. Установлено, что максимальная степень извлечения аминокислот наблюдается при сорбции сорбентом в медной форме из аммиачно-ацетатного буферного раствора в присутствии сульфата меди (II) при pH 5,0 (метионин), pH 7,0–8,0 (триптофан) и pH 9.0 (аргинин). Показано, что время достижения равновесия в системе «сорбент – раствор аминокислоты» составляет 2 – 5 часов.

Петрова Ю.С., к.х.н., доцент, Petrova.Yu.S@mail.ru; Лебедева Е.Л., к.х.н., доцент, swan-24@mail.ru (Уральский федеральный университет им. первого Президента РФ Б.Н. Ельцина, кафедра аналитической химии и химии окружающей среды, Екатеринбург).

12. Изучены сорбционные свойства поли(N-тиокарбамоил-3-(2-аминоэтил) аминопропилсилсесквиоксан) (ТКАЭАППСС) и поли(N-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксанов) (ТКАППСС), полученных путем спекания аминопропилполисилсесквиоксана (АППСС) с тиоцианатом аммония или тиосемикарбазидом в разных температурных режимах. По результатам исследований определено, что сорбенты, полученные путем химического взаимодействия АППСС с тиоцианатом аммония (в интервале концентраций привитых серосодержащих групп 1.39–3.49 ммоль/г), обладают высокоселективными свойствами по отношению к ионам серебра в интервале рН от 1 до 6 в присутствии ионов неблагородных металлов. Рассчитаны физико-химические характеристики сорбентов, определены условия количественного и селективного извлечения Ag (I).

Неудачина Л.К., к.х.н., neudachina_lk@mail.ru; Мельник Е. А., eamelnik@mail.ru (Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, кафедра аналитической химии и химии окружающей среды, Екатеринбург).

13. Исследованы сорбционные свойства материалов на основе сульфозетилированных аминополимеров – полиэтиленimina и полиаллиламина – в зависимости от степени их модифицирования. Выявлены факторы, влияющие на сорбцию серебра(I), палладия(II), золота(III) и платины(IV) на этих сорбентах из растворов различного состава, высказаны предположения о механизме сорбции. Показано, что полученные сорбенты пригодны для сорбционного извлечения и концентрирования серебра(I), палладия(II), золота(III), подобраны элюенты, обеспечивающие максимальные значения степеней десорбции ионов металлов.

Петрова Ю.С., к.х.н., petrova.yu.s@mail.ru; Неудачина Л.К., к.х.н., neudachina_lk@mail.ru (Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, кафедра аналитической химии и химии окружающей среды, Екатеринбург).

14. Изучены особенности сорбции гидрохлорида доксициклина и цвиттерионов гистидина природными алюмосиликатами – клиноптилолитом и глауконитом. Определено влияние структуры алюмосиликатов на их сорбционные параметры. Выявлено, что монослойное закрепление

антибиотика на алюмосиликате - результат эквивалентного обмена с внекаркасными катионами сорбента. Полимолекулярный характер сорбции может быть обусловлен образованием ассоциатов гидрохлорида доксицилина за счет водородных связей. Показано, что монослойная иммобилизация аминокислоты протекает по механизму ионного обмена в результате электростатического взаимодействия аминогруппы гистидина с электроотрицательными центрами каркаса сорбента. Необменный характер сорбции определяет ассоциация молекул аминокислоты за счет водородных связей, диполь-дипольного и гидрофобных взаимодействий.

Крысанова Т.А., к.х.н., доцент, takrys@yandex.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

15. Исследована возможность применения ионообменных волокон марки ФИБАН с функциональными аминогруппами различной основности для извлечения из водных сред некоторых представителей ауксинов (индолил-3-уксусная кислота, индолил-3-масляная кислота), нафтилуксусной кислоты и триптофана. Изучена сорбция ванилина активированным углем ВСК-400 из модельных растворов, оценена возможность регенерации угля десорбентами различной природы.

Воронюк И.В., к.х.н., доцент, i.voronyuk@yandex.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

16. Исследованы сорбционные свойства многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) серии «Таунит» при их применении в качестве неподвижных фаз газовых сенсоров в аналитических системах типа «электронный нос». В качестве объектов исследования выбраны вещества, относящиеся к различным классам органических соединений. Рассчитаны изотермы сорбции молекул, позволяющие качественно определить их в смеси, а также оценить изменение их концентрации. По результатам корреляционного анализа установлено, что связь между качественными точечными параметрами сорбции ($A_{i/j}$) и отношениями термодинамических коэффициентов Генри ($G_{i/j}$) для исследуемых веществ прямая, надежная и практически для всех параметров количественная. Установлено, что размер МУНТ, а также наличие/отсутствие привитых к их поверхности функциональных групп влияет на способность сорбировать тот или иной

класс веществ. Оценена возможность качественного и количественного анализа основных компонентов смесей летучих соединений без их предварительного разделения по сигналам массива семи пьезосенсоров, модифицированных различными МУНТ. Подтверждена возможность достоверного раздельного определения воды, карбоновых кислот, аминов, а также суммарного содержания алифатических спиртов и кетонов.

<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10606>

Карлов П. А., petrkarloff@yandex.ru; Кучменко Т.А., д.х.н., профессор, tak1907@mail.ru (Воронежский государственный университет инженерных технологий, кафедра физической и аналитической химии).

17. Методом прямого пьезокварцевого микровзвешивания изучены особенности сорбции паров индивидуальных летучих органических соединений различных классов на потенциально обладающей люминесцентными свойствами микрофазе $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ малой массы (от 0.3 до 2.2 мкг). Показано, что покрытия меньше 1 мкг характеризуются малой эффективностью сорбции тест-веществ и применение таких пьезовесов не рационально. Для сенсоров с большей массой $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ возможно обнаружение паров ацетальдегида, пропанона-2, бутанона-2, бутанола-1, пропанола-1, метанамина, бутоксибутана-1 и бутановой кислоты. По кинетическим параметрам сорбции, рассчитанным по нормированной хроночастотограмме, осуществима идентификация следующих веществ: метанамина ($C = 7 \cdot 10^3$ ppm), бутановой кислоты ($C = 0.1 \cdot 10^3$ ppm), пропанола-1 ($C = 1.5 \cdot 10^3$ ppm), бутоксибутана-1 ($C = 0.4 \cdot 10^3$ ppm) на фоне паров воды ($C = 2 \cdot 10^3$ ppm). Сорбционные свойства и потенциально люминесцентные расширяют возможные сферы применения наночастиц $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, одной из актуальных является носимая сенсорика с видимым эффектом реакции на аналит.

Харланова А.Г., Кучменко Т.А., д.х.н., профессор, tak1907@mail.ru; Кузнецова И.В. (Воронежский государственный университет инженерных технологий, кафедра физической и аналитической химии).

18. Оценена сорбционная способность синтетических и природных сорбентов по отношению к фенолу и его некоторым производным. Методом электроформования в оптимальных условиях получены нетканые материалы

на основе полиамида-6 (ПА-6) из формовочного раствора полимера, растворённого в смеси муравьиной и уксусной кислот. Осуществлена подготовка глинистого минерала ситовым методом, при этом выделена обогащённая фракция глауконита (200–500 мкм). Исследована морфология немодифицированных нановолокон, а также глауконита методом сканирующей электронной микроскопии. Предварительные эксперименты показали низкую эффективность сорбции фенола и его некоторых нитро- и хлорпроизводных используемыми в работе сорбентами. Для улучшения характеристик сорбции использован способ дериватизации исходных аналитов реакциями диазотирования и азосочетания, установлены степени извлечения аналитических форм фенолов и модельных азосоединений (магnezон I) указанными сорбентами, которые находились в интервале 88–100% при оптимальном pH ($\approx 3-6$).

Доронин С.Ю. , д.х.н., doroninsu@mail.ru (Саратовский национальный исследовательский университет им. Н.Г. Чернышевского, кафедра аналитической химии и химической экологии).

Экстракционные методы

1. Новые комбинированные растворители, представляющие собой двухфазные водные системы (ДФВС) на основе галогенидов тетраалкиламмония, исследованы для экстракции пищевых красителей, нестероидных противовоспалительных препаратов и ионов редкоземельных элементов (РЗЭ). Для новых ДВФС на основе смесей катионных и анионных поверхностно-активных веществ (додецилсульфат, диалкилсульфосукцинаты и др.) установлены условия получения гетерогенных систем жидкость-жидкость, свойства экстрагирующей фазы (плотность, вязкость, содержание воды и др.), обеспечивающие применимость новых систем в экстракции. Разработана методика микроэкстракционного концентрирования красителей в ДФВС на основе бромидов тетрабутиламмония (ТБАВr) и сульфата аммония с последующим спектрофотометрическим определением в напитках, лекарственном препарате и других объектах; пределы обнаружения – 0.02–0.04 мг/л. Количественная экстракция РЗЭ (Sc, Y, Ln (La – Lu), Th, U) в ДФВС на основе ТБАВr в присутствии комплексообразующих агентов с последующей реэкстракцией снижает влияние матричных компонентов (щелочные, щелочноземельные металлы), солевой фон при извлечении РЗЭ

из растворов с высоким содержанием солей и позволяет сохранить хорошую чувствительность определения РЗЭ методами АЭС-ИСП и ИСП-МС.

Смирнова С.В., к.х.н., доцент, sv_v_smirnova@mail.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования).

2. Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) на основе холин хлорида: холин хлорид – молочная кислота (1:1), холин хлорид – этиленгликоль (1:1), холин хлорид – малоновая кислота (1:1) и холин хлорид – уксусная кислота (1:2) использовали для извлечения фенольных соединений из биотехнологического сырья *Iris sibirica* L., выращенного с добавкой в питательную среду 7,5 мкМ 6-бензиламинопурина. Получены хроматографические профили фенольных соединений, установлено, что их количество по сравнению с метанольным экстрактом, значительно выше. Высказано предположение, что системы ГЭР могут быть использованы для селективного извлечения конкретных классов аналитов.

Карцова А.А., д.х.н., профессор, kartsova@gmail.com (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра органической химии, лаборатория хроматографии).

3. Для определения следов мышьяка в пищевых продуктах методом атомно-абсорбционного спектрального анализа с электротермической атомизацией разработан двухстадийный способ пробоподготовки, включающий микроволновую минерализацию пробы и концентрирование аналита из полученного водного раствора в фазу гидрофобного глубокого эвтектического растворителя. Глубокий эвтектический растворитель на основе тетраоктиламмония бромида и гептановой кислоты обеспечил выделение мышьяка из сильноокислых растворов, а полученные экстракты совместимы с атомно-абсорбционным спектром с электротермической атомизацией.

Шишов А.Ю., к.х.н., andrey.shishov.rus@gmail.com Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра аналитической химии).

4. Для решения проблемы воспроизводимого отбора фаз экстрактов микролитрового объёма разработан способ выделения фазы гидрофобного глубокого эвтектического растворителя из двухфазной системы на поверхности магнитных наночастиц, модифицированных карбоновыми кислотами. На основании предложенного подхода был разработан способ микроэкстракционного выделения антибиотиков из пищевых продуктов с предварительным их экстрагированием в водную среду и микроэкстракцией с сепарацией экстракта на магнитных наночастицах для последующего хроматографического определения. Было показано, что синтезированные магнитные наночастицы являются эффективным коллектором фазы экстракта объемом уровня 10 мкл. Предложенный способ позволяет обеспечить высокие коэффициенты концентрирования целевых аналитов при минимальном расходе экстрагента.

Почивалов А.С., к.х.н., alexpochival@bk.ru (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра аналитической химии).

5. Показана возможность извлечения ПАУ различного строения из природных вод дисперсионной жидкость-жидкостой микроэкстракцией (DLLME) с бинарным диспергирующим агентом в сочетании с ультразвуковым воздействием и последующим их хроматографическим определением. Установлены условия экстракции – состав и соотношение компонентов экстрагирующей смеси, время ультразвуковой обработки проб, условия центрифугирования. Показано, что экстракционная система состава хлороформ:метанол позволяет извлекать низкомолекулярные ПАУ, хлороформ:ацетонитрил – высокомолекулярные ПАУ, а система хлороформ:ацетон+ацетонитрил – 20 ПАУ различного строения. Разработаны схемы извлечения ПАУ различного строения из природных вод, которые в сочетании с методами газовой хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) и высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим и диодно-матричным детектором (ВЭЖХ-ФЛД/ДМД), позволяют определить аналиты от 0.0002 мкг/л при степени их извлечения более 80 % и относительном стандартном отклонении не выше 8%. Практическую апробацию разработанной схемы DLLME извлечения и хроматографического определения 20 ПАУ провели на образцах природной

воды озера Карасун (г. Краснодар), вод Азовского (г. Темрюк) и Черного (г. Сочи) морей.

Temerdashev Z., Prasad S., Musorina T., Chervonnaya T., Arutyunyan Z. Simultaneous Dispersive Liquid– Liquid Microextraction and Determination of Different Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Water. Molecules 2022, 27, 8586.

Темердашев З.А., д.х.н., профессор, temza@kubsu.ru (Кубанский государственный университет, кафедра аналитической химии, Краснодар).

6. Изучена экстракция кофеина и теобромина из растительного сырья (чай черный и чай зеленый) с применением блоксополимера «Плуроник», представляющего собой чередующиеся фрагменты этиленоксида (20 мономерных звеньев) и пропиленоксида (70 мономерных звеньев). Установлены условия экстракционного извлечения пуриновых алкалоидов: время экстракции, рН и концентрация экстрагента (0,25 г/см³), температура процесса (95 оС), степень измельчения растительного сырья (0,4 мм для чая черного и 0,8 мм для чая зеленого), соотношение объемов водной и органической фаз (10:1). Степень извлечения кофеина и теобромина составляет 95-99 % в зависимости от сорта чая. Содержание кофеина и теобромина в фазе «Плуроника» после экстракции определяли методом капиллярного электрофореза. На основании разработанной экстракционно-электрофоретической методики определения кофеина и теобромина в различных сортах чая предложен механизм взаимодействия пуриновых алкалоидов с блоксополимером.

Известия вузов. Пищевая технология. 2021. № 5-6. С. 32-36.

Предложен способ извлечения треонина из водного раствора, включающий экстракцию аминокислоты раствором сополимера N-винилформамида с 1-винил-3,5-диметилпиразолом и электрофоретический анализ равновесной водной фазы. Концентрация сополимера составляла 0,24 г/см³, треонина в водном растворе 2,5-3,0 мг/см³, содержание высаливателя (сульфата аммония) в растворе 15-20 мас.%, продолжительность экстракции 10-15 мин при температуре 22±1оС, соотношение объемов водно-солевого раствора треонина и сополимера 5:1. В органическую фазу переходит 97 % треонина от его исходного содержания в анализируемом растворе.

Патент РФ № 2775466. Оpubл.01.07.2022. Бюл. №19

Мокшина Н.Я., д.х.н., moksnad@mail.ru; Бакланов И.О. (ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», кафедра физики и химии); Пахомова О.А. (Елецкий госуниверситет им. И.А. Бунина, кафедра химико-биологических дисциплин и фармакологии).

Другие методы разделения и концентрирования

1. Изучены возможности онлайн концентрирования энантимеров нестероидных противовоспалительных препаратов для последующего их определения в плазме крови. Предложен и реализован двухстадийный вариант онлайн концентрирования, основанный на изменении направления эффективной электрофоретической подвижности аналитов с варьированием их диссоциированной и недиссоциированной аналитических форм в сочетании со свипингом и применением мицеллярной пробки, что позволило сконцентрировать индивидуальные энантимеры в 295-395 раз, снизив пределы обнаружения (ПО) до 12-57 нг/мл (рис.1).

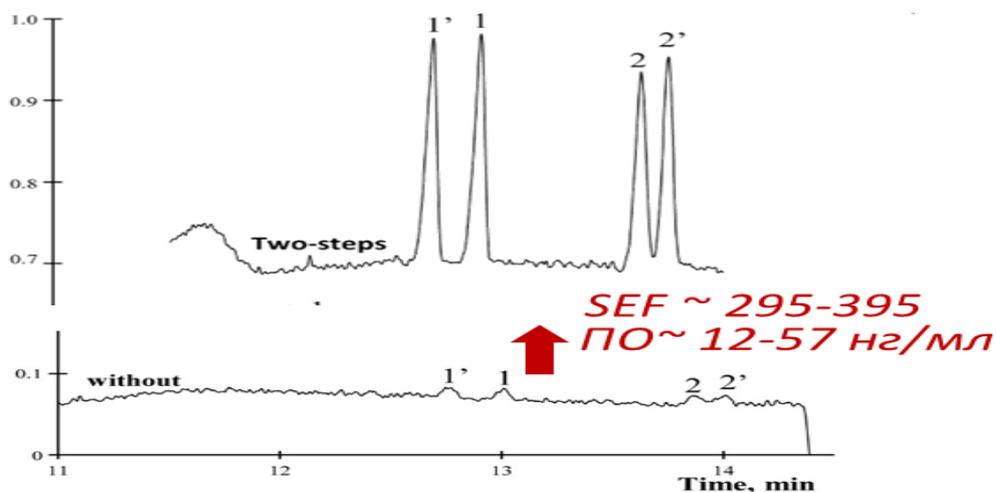


Рис. 1. Электрофореграммы энантимеров кеторолака и кетопрофена без концентрирования и с концентрированием в режиме предложенного двухстадийного метода. Условия: 25 мМ PBS (рН 6,4) + 1 мМ 1-Бу-3-β-CDIm, 254 нм, 20 кВ. Образец: модельная смесь (R,S-кетопрофен 0,5 мкг/мл и R,S-кеторолак 2,5 мкг/мл); ввод 40 с 30 мбар. 1' – R-кеторолак, 1 – S-кеторолак, 2 – S-кетопрофен, 2' – R-кетопрофен.

Карцова А.А., д.х.н., профессор, kartsova@gmail.com (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра

органической химии, лаборатория хроматографии).

2. Разработан эффективный способ волнового разрушения промышленных водонефтяных эмульсий обратного типа (вода в нефти) со средним диаметром капель 30-45 мкм, в том числе содержащих в своем составе «гель». Разрушение эмульсий достигалось за счет их ультразвуковой обработки (0,5-3 мин, 1 кВт, $22 \pm 10\%$ кГц) при добавлении суспензии наночастиц нитрида алюминия в ацетоне (4-8 об.%). Для ускорения процесса разделения обработанных эмульсий использовалось центрифугирование. В результате обработки эмульсия разделяется на нефть с содержанием воды не более 0,5 мас.% и водную фазу с содержанием нефтепродуктов не более 46 мг/л, твердые частицы, входящие в состав эмульсий, и нерастворимые соли выделяются в виде осадка (Рис. 1). Разработанный способ отличается высокой эффективностью (>99%) и скоростью (10-15 мин) разделения эмульсии. Предложенный подход может использоваться в качестве пробоподготовки для последующего анализа выделенной нефтяной фазы.

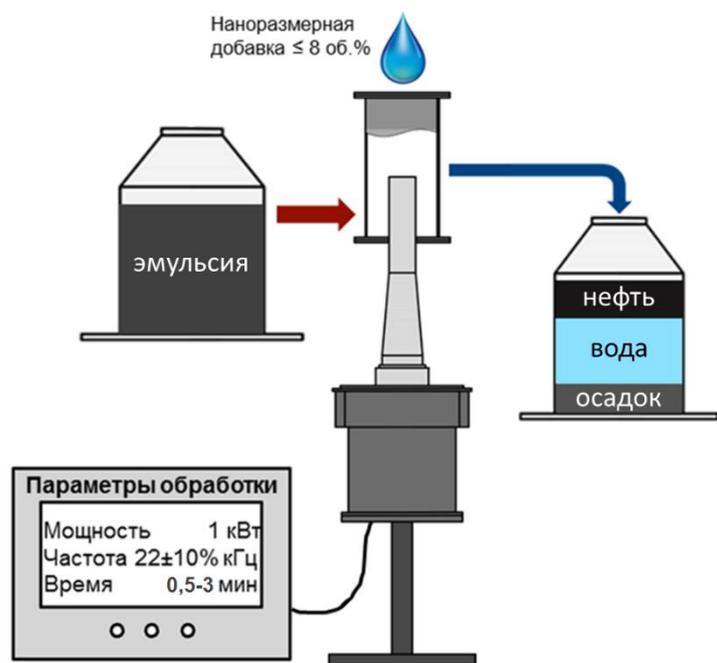


Рис. 1. Схема-иллюстрация разработанного волнового способа разрушения водонефтяных эмульсий

Romanova Y.N., Maryutina T.A., Musina N.S., Spivakov B.Ya. Application of ultrasonic treatment for demulsification of stable water-in-oil emulsions // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2022. – Vol. 209. – 109977. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109977>.

Марютина Т.А., д.х.н., t_maryutina@mail.ru; Романова Ю.Н., romanova-u@mail.ru (Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, лаборатория концентрирования, Москва).

3. Разработаны новые модифицированные оксидом графена мембраны с улучшенными характеристиками на основе полифениленоксида для первапорационной регенерации этиленгликоля (из воды и метанола) и на основе полидиметилсилоксана и их блок-сополимера для первапорационной регенерации биоспиртов (этанол и бутанол). Было показано, что разработанные мембраны обладают улучшенными свойствами по сравнению с описанными в литературе мембранами и коммерческими аналогами и являются перспективными для промышленного применения.

Дмитренко М.Е., к.х.н., доцент, dmitrenko.me@mail.ru, m.dmitrienko@spbu.ru (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра аналитической химии).

4. Разработаны новые мембраны со смешанной матрицей на основе производных целлюлозы для высокоэффективной очистки и разделения жидких бинарных и многокомпонентных смесей, включающих азеотропные и равновесные составы. С технико-экономической точки зрения, разделение таких смесей трудно осуществить с помощью таких традиционных методов, как экстрактивная ректификация, азеотропная перегонка или жидкостная экстракция, но может быть легко достигнуто при помощи мембранного разделения.

Разработаны высокоэффективные фильтрационные и первапорационные мембраны для использования в фотокаталитических мембранных реакторах и посточистки водных потоков от органических веществ.

С целью повышения безопасности и срока хранения пищевых продуктов и создания функциональных (умных) пищевых упаковочных пленок получены и изучены инновационный экологичный нанокомпозит и нанодисперсия из каррагинана/крахмал аррорута/наноцеллюлозы.

Пенькова А.В., д.х.н., профессор, anast.chem@gmail.com; Дмитренко М.Е., к.х.н., dmitrenko.me@mail.ru, m.dmitrienko@spbu.ru; Кузьминова А.И.,

к.х.н., ai.kuzminova@mail.ru; Золотарев А. А., к.х.н., andrey.zolotarev@spbu.ru (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра аналитической химии).

5. Разработан и запатентован экстракционно-флуориметрический способ определения фенолов в твердой компоненте снежного покрова. Он включает разделение снеговой воды фильтрованием в атмосфере аргона через трековую мембрану на фильтрат и осадок, извлечение фенолов из мембраны гидроксидом натрия, удаление нефтепродуктов гексаном, экстракцию фенолов бутилацетатом (рН 3-6), реэкстракцию гидроксидом натрия и определение фенолов в реэкстракте флуориметрическим методом.

Экстракционно-флуориметрический способ определения фенолов в твердой компоненте снежного покрова. Патент № 2768763. опубл. 24.03.2022. Бюл. № 9.

Хумонина О.В., temerev@mail.ru (Алтайский государственный университет, Барнаул).

Другие методы определения

1. Лекарственные и пряные травы широко применяются в фитотерапии. Для исследования биологически активных целевых компонентов трав применяют различные методы экстракции. Контроль за процессом осуществляют хроматографическими, спектральными методами. Актуален поиск новых быстрых, доступных и простых методов анализа. Предложено в качестве альтернативного известным методам использовать метод микровзвешивания сухой капли экстракта. Проведен анализ экстрактов пряной травы петрушки листовой четырьмя методами: спектрофотометрией, рефрактометрией, тонкослойной хроматографией и прямым взвешиванием сухой капли. Объектами исследования служили свежая петрушка защищенного грунта и сушеная петрушка марки Индана. В течение 16 суток высушивали свежую петрушку и следили за изменением химического состава водно-спиртовых экстрактов. По дифференциальным спектрам идентифицировали соединения в экстрактах. Установлено, что после 12-ти дней сушки количество веществ, извлекаемых из пряного растения, больше, чем в сухом образце. Подобрали состав подвижной фазы. Лучшее отделение

хлорофиллов от сопутствующих веществ происходит при объемном соотношении толуола и этилового спирта 5:5 и 6:4. Чувствительность метода рефрактометрии не позволяет установить различие в составе экстрактов свежей петрушки. Методом прямого пьезокварцевого микровзвешивания было доказано, что с увеличением времени сушки петрушки количество соединений в сухой капле экстракта увеличивается. Наиболее чувствительный метод – пьезокварцевое микровзвешивание, прибор «MCNano-WPQ-8» – можно использовать во внелабораторных условиях для экспрессного мониторинга сушки растительного сырья в маленьких производствах, т.к. он проще, дешевле, компактнее и чувствительнее других приборов. Прибор и подход апробированы на различном виде фитосырья.

DOI: <http://doi.org/10.20914/2310-1202-2021-1-1-7>

Абрамян М.К., Marina-abramyan99@mail.ru; Кучменко Т.А., tak1907@mail.ru (Воронежский государственный университет инженерных технологий, кафедра физической и аналитической химии).

2. Изучены химические и физические процессы твердения полидисперсных цементных систем с применением феноменологического анализа взаимосвязи структурных показателей затвердевших цементных систем на микроуровне с их физико-механическими свойствами. Для оценки структурных изменений при варьировании состава цементных систем использовано сопоставление количественных показателей микроструктуры цементного камня и его функциональных свойств. Для анализа структуры цементных систем реализованы методы, основанные на сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии.

Структурно-феноменологический анализ взаимосвязи показателей микроструктуры и свойств затвердевших цементных систем / А. А. Леденев, В. Т. Перцев, О. Б. Рудаков, С. М. Усачев // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2022. – Т. 24. – № 3. – С. 326-334. – DOI 10.17308/kctmf.2022.24/9855.

^{1,3}Рудаков О.Б., д.х.н., профессор, robi57@mail.ru; (Воронежский государственный технический университет, кафедра химии и химической технологии материалов).

3. Методом экстракции из кокосовой пыли (отхода переработки кокосового волокна) выделены водорастворимые компоненты. С применением качественного химического анализа и ИК-Фурье спектроскопии установлено наличие флавоноидов, танинов, полифенолов, сапонинов, алкалоидов, флобатаннинов и антрахинонов в составе экстракта. Проведенное квантово-химическое моделирование структур катехина и апигенина, как основных компонентов экстракта, позволяет предполагать наличие ингибирующего действия по отношению к коррозии, в том числе стальной арматуры в бетоне в присутствии хлоридов.

Као Ньят Линь, к.х.н. (Приморское отделение Совместного Российско-Вьетнамского тропического научно-исследовательского и технологического центра) Зяблов А.Н., д.х.н., доцент, alex-n-z@yandex.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

4. Предложен новый перспективный метод исследования водосодержащих систем – метод спектральной диэлькометрии (L-диэлькометрия), представляющий собой радиоспектроскопический метод в диапазоне частот $10^4 - 10^6$ Гц., в котором исследуемый объект – различные водосодержащие системы – размещается не в емкости, а в катушке индуктивности колебательного контура, являющейся как источником поля, действующего на объект исследования, так и элементом измерительной системы. Присутствие структур воды устанавливается по спектру тангенса диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$), изменяющегося при изменении частоты ЭМП, задаваемого генератором колебательного контура, причем величина $\text{tg}\delta$ вычисляется непосредственно из величин, измеряемых в эксперименте: параметров резонанса контура как без пробы, так и с пробой, внесенной в соленоид контура. Этим методом были исследованы водные растворы солей металлов первой и второй групп и молекул биоактивных веществ и показано, что положение пиков металлов на шкале частот зависит только от химической природы катиона или аниона, а биоактивные вещества в растворах образуют долгоживущие молекулярно-водные комплексы. Этим методом можно контролировать отсутствие примесей в воде, а также подтвердить теоретические выводы о том, что в живых растениях присутствует вода, структурированная в двух состояниях.

И.Р.Галль, Н.А.Есикова, Л.Н.Галль. Применение метода низкочастотной индуктивной диэлькометрии (L-диэлькометрии) для

контроля качества воды. // *Научное приборостроение* 2022, Т.32, №2, с. 55-59.

Л.Н.Галль, А.С.Бердников, Н.Р.Галль, С.И.Максимов, И.Р.Галль. Структурные изменения и появление элементных пиков в низкочастотных спектрах диэлькометрического поглощения разбавленных водных растворов электролитов. *ЖФХ*, 2022, т.96, №7, с. 893-88.

Л.Н.Галль, Т.Э.Кулешова, Н.Р.Галль, А.С.Бердников, И.Р.Галль. О физико-химических свойствах воды в тканях листьев растений. *ЖФХ*, 2023, т.97, №1, с.7-12.

Галль Л.Н., д.ф.-м.н., профессор ingall@narod.ru (Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург).

Методы обнаружения и идентификации

1. Показана возможность определения концентрации водорастворимых углеводов (глюкозы и фруктозы) методом оптической микрометрии с помощью гранул поливинилового спирта (ПВС), импрегнированного тетраборатом натрия. Образование хелатных эфиров бора с ПВС и углеводами является процессом, зависящим от рН; диапазон рН 8,5-10,0 наиболее подходящий для определения общего количества восстанавливающих углеводов в присутствии сахарозы. Импрегнированный полимер не чувствителен к присутствию сахарозы в растворе из-за отсутствия в нем цис-диольных фрагментов. Для достижения равновесного объема сенсорной полимерной гранулы требуется около 30 мин, изменение объема является обратимым. Градуировочные графики для определения концентрации глюкозы линейны в диапазоне от 0 до 40 мМ. Импрегнирование гранулы ПВС 0,05 М раствором тетрабората натрия приводит к снижению предела обнаружения до 6.9 ммоль/дм³ и повышению селективности, которую можно варьировать путем изменения рН раствора. Проанализированы образцы различных сортов натурального меда (липового, гречишного, падевого, смешанного); результаты определения углеводов согласуются с данными, полученными методом иодометрического титрования. $Sr < 0,06$. Предложенный подход применим в пищевых лабораториях для контроля качества меда и подтверждения его натурального происхождения.

Координац. химия. 2022. Т. 48. № 10. С. 625-631. DOI: [10.31857/S0132344X22100061](https://doi.org/10.31857/S0132344X22100061) ;

¹Щемелев С., аспирант. shchemelev_93@mail.ru, ^{1,3}Иванов А.В., д.х.н., sandro-i@yandex.ru, ²Ферапонтов Н.Б., д.х.н., n.ferapontov@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, ¹кафедра аналитической химии, ²кафедра физической химии; ³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, лаборатория аналитической химии и методов разделения).

2. Проведены исследования по идентификации и определению содержания летучих органических соединений в образцах мясной (говядина, курица, индейка) и рыбной (форель, семга) продукции, купленных на местном рынке, а также в клубнях картофеля сорта Агата и Лина, предоставленных СФНЦА РАН, после воздействия пучком электронов в различных дозах. Летучие органические соединения являются индикаторами химических изменений в продукции, так как в результате воздействия излучения образовавшиеся радикалы вступают в реакции с биополимерами, такими как жирные кислоты, белки, пептиды, углеводы, нуклеотиды, в результате чего происходит радиационно-химический выход продуктов превращения биомакромолекул, в том числе летучих органических соединений.

Проводилась пробоподготовка образцов мясной и рыбной продукции для проведения облучения и последующего химического анализа, разрабатывалась оптимальная схема облучения с использованием как компьютерного моделирования, так и стандартных методов дозиметрии. Образцы облучались на ускорителе электронов УЭЛР-1-25Т-001. В ходе облучения фиксировали ток пучка, время облучения, суммарный заряд, поглощенный образцами продукции, для точного определения поглощенной образцами дозы и мощности дозы. Диапазон доз облучения варьировали от 100 Гр до 10000 Гр. Далее методом ГХ-МС в сочетании с парофазным анализом проводили исследование полученных образцов и определяли зависимости концентраций летучих органических соединений в течение периода хранения охлажденной продукции. Для оценки уровня содержания летучих органических соединений в образцах продукции после воздействия излучения были проведены модельные эксперименты по облучению растворов стандартных образцов альдегидов, спиртов и кетонов, надежно идентифицируемых в продуктах после воздействия излучения. На основе

модельных экспериментов исследованы закономерности превращений одних летучих соединений в другие (спиртов в альдегиды), а также распад и накопление соединений под действием излучения. По результатам модельных экспериментов разрабатывалась математическая модель зависимости концентраций летучих соединений от дозы облучения образцов. Данная модель применялась в случае определения летучих органических соединений в говядине, курице, индейке, а также в форели и семге, в клубнях картофеля после обработки ускоренными электронами в различных дозах.

Кроме того, проводилось определение альдегидов, спиртов, кетонов и других соединений, концентрация которых в образцах мясной и рыбной продукции возрастала с увеличением дозы облучения, сразу после обработки, так и в последующие дни хранения. Также осуществлялась идентификация летучих соединений, которые не были обнаружены в контрольных необработанных продуктах, но при этом они присутствовали в облученных образцах продукции сразу после облучения, так и спустя несколько дней хранения продукта. Разработаны критерии установления верхнего предела технологического режима обработки для категорий мясной и рыбной охлажденной продукции, при котором не происходит значительных химических изменений в продуктах, не появляются новые соединения, а концентрация наблюдаемых в контрольных образцах продукта не возрастает более чем на 20-30%. Выявлены потенциальные биохимические маркеры, образующиеся как в случае превышения технологического режима радиационной обработки, так и факта его проведения.

Родин И.А., д.х.н., профессор, igorrodin@yandex.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория масс-спектрометрии).

3. С целью выявления различий в объектах близкого состава методом «отпечатков пальцев» предложено использовать индикаторные реакции, протекающие во времени. Флуориметрический планшет с образцами и компонентами реакции фотографируют каждые несколько минут во всех доступных спектральных диапазонах (флуоресценция в видимой и ближней ИК области и отражение в видимом свете). Комбинация нескольких реакций, например, окисления карбоцианиновых красителей в присутствии меди(II) как катализатора и реакции агрегации красителей, позволяет определить порядок дозы, поглощенной клубнями картофеля при их радиационной

обработке. Облучение клубней электронным пучком, может быть отнесено к одной из доз (10000, 1000, 100, 10 или 0 Гр) со 100%-ной правильностью для клубней одного сорта; для смеси клубней двух сортов правильность оценки дозы составила 89%. Показана также возможность различить дозы рентгеновского излучения, поглощенные образцами картофеля, с правильностью 95%. После принятия в России закона о радиационной обработке продуктов питания оценка дозы не параллельно с облучением, а после его окончания станет актуальной для многих видов продуктов. В литературе не удается найти примеров постановки и решения такой задачи. Предложенный вариант метода «отпечатков пальцев» оказался мощным инструментом дискриминации образцов близкого состава.

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

4. Выявлена необычная аналогия критериев газохроматографической идентификации органических соединений и установления авторства анонимных литературных произведений. Для подробного рассмотрения выбрана одна из заметок, с высокой вероятностью приписываемых Н.С. Лескову.

Статья опубликована в мат. Межвуз. Международн. Конгресса «Высшая школа, научн. исслед.». М.: Инфинити, 2022. часть 2, С. 57-68.

Зенкевич И.Г., д.х.н., профессор, izenkevich@yandex.ru (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии; кафедра органической химии; лаборатория газовой хроматографии); Зенкевич С.И. (Институт истории естествознания и техники, Санкт-Петербург).

СПОСОБЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ АНАЛИЗА И ОБРАБОТКИ ДАННЫХ. ОБЩИЕ ПОДХОДЫ К АНАЛИЗУ

Анализ в потоке

1. Показана электрокаталитическая активность осадков оксидов марганца (MnO_x), висмута (BiO_x), золота (AuO_x) и бинарных систем BiO_x-MnO_x и MnO_x-AuO_x в реакциях электроокисления тиамин, рибофлавина, пиридоксина и цианокобаламина в кислой среде. Иммобилизация бинарных

систем на поверхности планарных электродов (ПЭ) позволила осуществить совместное селективное вольтамперометрическое определение рибофлавина и пиридоксина – на ПЭ с $\text{BiO}_x\text{-MnO}_x$ и $\text{MnO}_x\text{-AuO}_x$, рибофлавина и тиамин или цианокобаламина - на $\text{MnO}_x\text{-AuO}_x\text{-ПЭ}$. Для реализации двух- и трехкомпонентного анализа биологически активных добавок и лекарственных средств в последовательной инжекционной системе (ПослИ-системе) поверхность рабочего электрода с бинарной системой $\text{MnO}_x\text{-AuO}_x$ покрывали полимерными пленками поли-2-винилпиридина (ПВП) или нафтона (НФ). При двухкомпонентном анализе реальных объектов использовали ПЭ с двумя рабочими электродами (ДПЭ) с $\text{MnO}_x\text{-AuO}_x$ и нанесенной пленкой из ПВП на один из рабочих электродов для определения тиамин и пленкой из НФ на другой – для определения пиридоксина. Сочетание ПЭ и ДПЭ с полимерными композитами, содержащими бинарную систему $\text{MnO}_x\text{-AuO}_x$ и ПВП или НФ, в двухдетекторной ПослИ-системе позволило реализовать трехкомпонентный анализ лекарственных средств, содержащих тиамин, пиридоксин и цианокобаламин. Градуировочные зависимости, полученные для рассматриваемых витаминов в проточных условиях на электродах $\text{BiO}_x\text{-MnO}_x\text{-ПЭ}$ и $\text{MnO}_x\text{-AuO}_x\text{-ПЭ}$, наблюдали от 1×10^{-7} до 1×10^{-3} М. По сравнению со статическими условиями в ПослИ-системе добились снижения предела обнаружения на один порядок для рассматриваемых витаминов.

Предложена двухканальная проточно-инжекционная схема с параллельным расположением двух детекторов для селективного проточно-инжекционного амперометрического определения 5-гидрокситриптофана, пиридоксина и аскорбиновой кислоты при их совместном присутствии. В качестве детекторов использовали планарные электроды с одним и двумя рабочими электродами, модифицированные частицами бинарной системы золото-палладий (Au-Pd). Линейная логарифмическая зависимость аналитического сигнала от концентрации аналита наблюдается в интервалах от 5×10^{-9} до 5×10^{-3} М для 5-гидрокситриптофана, от 5×10^{-8} до 5×10^{-3} М для пиридоксина и от 5×10^{-9} до 5×10^{-3} М для аскорбиновой кислоты. Предлагаемый способ определения рассматриваемых органических соединений обеспечивает высокую производительность анализа.

Для одновременного определения адреналина, мелатонина и кортизола предложена схема двухдетекторной проточно-инжекционной системы. В качестве детекторов также использовали ПЭ и ДПЭ, модифицированные бинарной системой Au-Pd , проявляющей каталитическую активность при

электроокисления рассматриваемых органических соединений. Высокая чувствительность связана с каталитическими свойствами биметаллического модификатора. Селективность определения адреналина в присутствии мелатонина и кортизола обеспечивается различием в потенциалах окисления гормонов на этом электроде. Для селективного определения мелатонина и кортизола поверхность модифицированного электрода покрыли нафтионовой пленкой. Разность потенциалов пиков окисления адреналина, мелатонина и кортизола на таком электроде составила 300 мВ. Предложенный способ проточно-инжекционного амперометрического определения апробирован при анализе образцов урины. Для устранения мешающего влияния электрофильных соединений проточно-инжекционную схему дополнили диализатором и хроматографической мини-колоной. Линейная билогарифмическая зависимость аналитического сигнала от концентрации адреналина, мелатонина и кортизола наблюдается в интервалах от 5.0×10^{-10} до 5.0×10^{-3} М, от 5.0×10^{-11} до 5.0×10^{-3} М и от 5.0×10^{-12} до 5.0×10^{-3} М соответственно. Амперометрическое определение рассматриваемых биологически активных веществ в проточно-инжекционной системе приводит к повышению производительности, уменьшению расхода пробы и позволяет автоматизировать процесс.

Шайдарова Л.Г. , д.х.н., профессор, larisashaidarova@mail.ru (Казанский (Приволжский) федеральный университет, кафедра аналитической химии).

2. Разработан автоматизированный способ жидкостной микроэкстракции в глубокие эвтектические растворители. Способ предполагает перемешивание фаз в экстракционной камере потоком газа, который образуется в гидравлической схеме в результате химической реакции, и извлечение аналитов в выделяющуюся фазу экстракта. Как следствие, разработан экспрессный (нет стадии центрифугирования), экологически безопасный (не требует применения органических токсичных экстрагентов) и энергетически эффективный (не требует энергии для интенсификации процесса массопереноса и разделения фаз) способ определения фторхинолонов в пищевых продуктах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием, включающий автоматизированную микроэкстракцию антибиотиков в фазу глубоко эвтектического растворителя.

Тимофеева И.И., к.х.н., timofeeva.irina.7@gmail.com (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра аналитической химии).

3. Реализована автоматизация жидкостной микроэкстракции, включающей образование супрамолекулярных систем на основе первичных аминов и терпеноида. Разработан автоматизированный способ мицеллярной микроэкстракции бисфенола А для его хроматографического определения в пищевых продуктах. С целью поиска эффективной экстракционной системы были установлены закономерности извлечения бисфенола А в супрамолекулярные системы на основе первичных аминов и терпеноидов. Автоматизация мицеллярной микроэкстракции исключила необходимость проведения стадии центрифугирования, а также сократила трудозатраты, расход реагентов и количество образующихся отходов.

Булатов А.В., д.х.н., профессор, bulatov_andrey@mail.ru (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра аналитической химии).

4. Метод амперометрического ПИА с использованием печатных графитовых электродов, модифицированных Берлинской лазурью (БЛ), был успешно применен для определения пептидов семейства Аβ (К-фосфатный буфер, рН 6.0). Интересно, что выраженный каталитический эффект БЛ (увеличение тока в 10–27 раз) был обнаружен для пептидов Аβ, лишенных Tyr10, а именно D7H-Аβ(1–7), кАβ(1–16) и Y10A-Аβ(1–16), в то время как практически никакого влияния БЛ не наблюдалось для мутантов D7HAβ(1–16), H6R-Аβ(1–16) и E11A-Аβ(1–16). При этом на электродах, модифицированных БЛ, при окислении Аβ(1–16) получили только 1.5-кратное увеличение тока. Таким образом, комбинирование ПИА и печатных графитовых электродов, модифицированных БЛ, открывает новый путь для электрохимического исследования пептидов, лишенных по своей природе электроактивных остатков Tyr, Trp, Cys, His и Met, проявляющих сигналы окисления в классической вольтамперометрии. Примеры таких пептидов встречаются среди изоформ Аβ как в природе, так и среди модельных пептидов, синтезированных для исследования *in vitro* механизмов агрегации Аβ и формирования комплексов пептид/ион металла.

E.V. Suprun, E.V. Daboss, V.M. Pleshakov, D.V. Vokhmyanina, S.P. Radko, A.A. Karyakin, S.A. Kozin, A.A. Makarov, V.A. Mitkevich, Application of Prussian Blue modified carbon electrodes for amperometric detection of amyloid- β peptides by flow injection analysis, Electrochim. Acta. – 2022 – V. 406. – №. 139829, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.139829>

^{1,2} Супрун Е.В., lenasuprun@mail.ru; ³ Будников Г.К., д.х.н., профессор. herman.budnikov@kpfu.ru (¹МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра радиохимии, НИЛ радионуклидов и меченых соединений; ²Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича, лаборатория биоэлектрохимии; ³Казанский (Приволжский) федеральный университет, кафедра аналитической химии).

Тест-методы и тест-средства анализа

1. Изучена взаимосвязь выходных данных массива пьезосенсоров на основе микро- и наноструктурированных фаз разной природы со стандартными показателями общего анализа мочи. Рассмотрены летучие органические соединения, идентифицированные в равновесной газовой фазе над пробами, при отклонениях от нормы показателей общего анализа мочи. Выделен минимальный набор расчетных параметров «электронного носа» для проведения экспрессного внутрибольничного мониторинга изменений состояния пациента в ходе проводимой терапии. Предложено два варианта представления данных «электронного носа» (цветовая шкала и таблица) для быстрой и простой оценки наиболее важных показателей общего анализа мочи (содержание белка, глюкозы, наличие слизи, бактерий) специально не обученным персоналом. Разработанный способ позволяет быстро (время одного измерения 120 с) и без лишней нагрузки на лабораторию ежедневно выполнять мониторинг состояния пациента, тем самым повышая информированность лечащего врача о динамике состояния пациента, что облегчает выбор тактики лечения.

DOI: 10.31857/S004445022201008X

Кучменко Т.А., д.х.н., профессор РАН, tak1907@mail.ru; Шуба А.А., к.х.н., an-mishina@yandex.ru; Менжулина Д., darinochka_08@mail.ru; Волкова А.А., anmingacheva@yandex.ru; Вечеркин В.А., vecherkinva@mail.ru (Воронежский государственный университет инженерных технологий, кафедра физической и аналитической химии).

2. Разработана прозрачная аналитическая система на основе полиметакрилатной матрицы для спектрофотометрического и визуального определения синтетических пищевых красителей E102, 110, 122, 124, 131, 133 в напитках, кондитерских изделиях и молочных продуктах. Результаты подтверждены сравнением с ВЖХ, получены патенты на способ определения синтетических пищевых красителей. Результаты исследования открывают возможности для дальнейшего развития дешевых, надежных и простых тест – систем для идентификации и различия натуральных и синтетических красителей в продуктах питания.

По данной теме защищена диссертация А.А. Дудкиной на степень кандидата химических наук в Томском политехническом университете 11.10.2022 г.

Разработан комплект прозрачных аналитических систем на основе полиметакрилатной матрицы для спектрофотометрического/флуориметрического и визуального определения ксантоновых красителей родамин, эозин, флуоресцеин и неорганический анион роданид для нужд нефтеразведочных/гидрологических исследований. Результаты подтверждены сравнением с ВЭЖХ, получены патенты РФ и Казахстана на использование сенсоров в условиях гидрологических исследований на нефтяных месторождениях. Результаты исследования планируется использовать для разработки еще 2 аналитических систем, поскольку полный набор сенсоров на трассеры включает не менее 6 веществ. В незавершенном виде набор аналитических систем внедрен на трех месторождениях Томской области и восьми месторождениях Казахстана.

Разработан прототип прозрачной аналитической системы на основе полиметакрилатной матрицы для спектрофотометрического/визуального неинвазивного контроля уровня стресса по количественному содержанию супероксиддисмутазы и малонового диальдегида.

Поданы 2 заявки на патенты РФ, планируется создание МИП при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере на основе договора № 16054ГУ/2020.

Гавриленко М.А., д.х.н., dce@mail.ru (Национальный исследовательский Томский политехнический университет, кафедра физической и аналитической химии).

3. Разработаны экспресс-методики определения антибактериальных соединений группы β -лактамов амоксициллина и цефалексина на основе визуально-колориметрической и цветометрической оценки с применением камеры смартфона. В качестве индикаторной выбрана реакция нингидрина с аминогруппами антибиотиков. Оценено взаимодействие иммобилизованного нингидрина с гентамицином на поверхности твердой матрицы с помощью метода спектроскопии диффузного отражения. Исследована стабильность, а также влияние температуры и времени нагревания тест-средств на ход реакции. Получены цветовые шкалы для визуально-колориметрического определения амоксициллина и цефалексина. Построены линейные зависимости интенсивностей цветового канала Green цветовой модели RGB от логарифма концентрации антибиотика. Разработанные методики применены для анализа образцов лекарственных препаратов.

Косырева И.В., к.х.н., доцент, i_kosyreva@mail.ru; Тумская А.В., marakaeva_anastasiya@mail.ru (Саратовский государственный университет, кафедра аналитической химии и химической экологии).

Химические сенсоры (без электрохимических)

Обзор исследований за 2022 г по материалам, представленным в отчет. Представлено 9 аннотаций из пяти городов (Москва, Воронеж, Липецк, Томск, Черногоровка), 3-х классических (МГУ, ВГУ, Томский ГУ), 2х инженерных (ВГУИТ, ЛГТУ) университетов, ведомственного вуза (Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина; Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко), аффилиции из нескольких институтов РАН (Институт проблем микроэлектроники и особо чистых материалов, Институт тонкой химической технологии, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, ГЕОХИ РАН им. В. И. Вернадского). Особенность работ 2022 года, которая устойчиво расширяется и видоизменяется – кооперация специалистов разных отраслей знаний. В малом числе аннотаций работ можно зафиксировать интересы аналитиков, врачей, синтетиков, ориентированных на анализ объектов окружающей среды, пищевых продуктов, фармпрепаратов, биопроб разной природы.

Традиционно работы проводились по прикладным исследованиям, с широкой апробацией на реальных объектах, при поддержке грантами РФФИ, Фонда содействия инновациям.

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; магнитными композитами;

- оптических визуальных сенсоров и планшетных систем;

- **спектральных на основе** кристаллического коллоидного массива с чувствительной матрицей из 3D фотонных кристаллов полидиметилсилоксана; а также полиметакрилатной матрицы с наночастицами серебра.

Большинство систем ориентировано на жидкие пробы. Целевые аналиты представлены самые разнообразные.

Показана перспективность применения разработанных сенсоров для определения:

сенсорами и тест-системами летучих соединений:

- неполярных летучих органических соединений в воздухе на уровне ПДК на лакокрасочном производстве;

- выделяемых кожей на предплечье для ранжирования детей с ожирением на группы, связанные с важнейшими социально значимыми заболеваниями и состояниями: "норма", "ожирение с вероятностью развития сахарного диабета 2 типа" и "сахарный диабет 1 типа";

- летучих органических соединений (ЛОС) для контроля формирования аромата кондитерских масс при коншировании.

Жидкостные сенсоры:

- в виде прозрачной аналитической системы на основе полиметакрилатной матрицы с наночастицами серебра для оценки антиоксидантной активности, содержания пероксида водорода и глюкозы в биологических жидкостях;

- с молекулярно-импрегнированными полимерами для определения консервантов в безалкогольных напитках, в том числе в проточных системах;

- с магнитными углеродными нанотрубками и молекулярными отпечатками макролидов для экспрессного определения остаточных

количеств лекарственных препаратов, пестицидов, природных токсинов в различных пробах;

- планшеты с ксерогелями в качестве чувствительных материалов для определения ионов металлов, органических соединений, пероксида водорода и анионов для анализа пищевых и гигиенических продуктов, фармацевтических препаратов, биологических жидкостей и объектов окружающей среды.

Указаны публикации в журналах *Beilstein Journal of Nanotechnology*, Журнале аналитической химии. Несомненно есть и другие, не получившие отражения в отчетах.

Т.А. Кучменко

Рефераты:

Экологический мониторинг на производстве:

1. 3D фотонные кристаллы использованы для создания новой тестовой системы для детектирования неполярных органических растворителей. **(Полный текст см. в разделе «Другие спектроскопические методы»).**

¹ Большаков Е.С., к.х.н., esbolshakov@yahoo.com, ^{1,3} Иванов А.В., д.х.н. sandro-i@yandex.ru, ² Козлов А.А., anar42@mail.ru. (¹МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии; ²РТУ/МИРЭА – Институт тонкой химической технологии, кафедра физической химии; ³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, лаборатория аналитической химии и методов разделения Москва).

Анализ пищевых продуктов:

2. Оптимизированы условия получения пьезосенсоров на основе молекулярно-импринтированных полимеров с отпечатками сорбата калия и бензоата натрия для определения консервантов в безалкогольных напитках. При выборе соотношения предполимеризационная смесь – темплат (ППС:Т) учитывали импринтинг-фактор. Установлено, что наибольшие значения импринтинг-фактора наблюдались при соотношении ППС:Т – 1:1. Также установили, что для получения максимального количества молекулярных отпечатков на поверхности пленки МИП требуется 0.1 г/мл темплата. При соотношении ППС:Т = 1:1 также получают более стабильные пленки МИП

и высокие чувствительности пьезосенсоров. Чувствительность сенсоров снижает после 23 аналитической серии измерений. Для оценки способности распознавать целевые молекулы использовали импринтинг-фактор и коэффициент селективности. Показано, что МИП-сенсоры, обладают высокой селективностью и способностью к распознаванию целевых молекул по сравнению с другими веществами. Диапазон определяемых концентраций 5-500 мг/л, пределы обнаружения E202 и E211 составили 1.6-2 мг/л. Сравнили результаты определения консервантов в безалкогольных напитках пьезосенсорами с результатами методов спектрофотометрии и ВЭЖХ. Погрешность измерений между двумя методами не превышает 6%. С помощью метода добавок установлено, что мешающие компоненты, входящие в состав напитков, не влияют на величину частоты пьезосенсора.

Пьезоэлектрический сенсор на основе молекулярно-импринтированного полимера (МИП) с отпечатком бензоата натрия (E211) апробировали при анализе безалкогольных напитков (Yes! Fruit, Чай холодный зеленый, AQUA minerale “Мята-Лайм”). Проведено сравнение результатов определения бензоата натрия в жидкостях пьезоэлектрическим сенсором и методом ВЭЖХ. Относительное стандартное отклонение результатов определения не превышает 10%. Предел обнаружения бензоата натрия МИП-сенсором составил 2 мг/л. Методом добавок установили отсутствие влияния состава матрицы на величину аналитического сигнала пьезосенсора на основе МИП.

Разработаны пьезоэлектрические сенсоры на основе МИП-цикламата натрия и показано, что данные сенсоры чувствительны к определяемому веществу. Диапазон определяемых концентраций составил $1 - 10^{-3}$ г/дм³. Предел обнаружения 10^{-4} г/дм³. Правильность определения цикламата натрия в модельных растворах проводили методом «введено-найдено», при этом величина относительного стандартного отклонения не превышает 10%. Кроме того, высокая химическая и механическая стойкость получаемых отпечатков, а также их способность к регенерации открывает возможность применения данных сенсоров для динамических методов анализа.

Зяблов А.Н., д.х.н., профессор, alex-n-z@yandex.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

3. Показана возможность применения массива химических сенсоров для контроля формирования аромата кондитерских масс при коншировании.

Оценена корреляция результатов сенсорометрического анализа и физико-химических показателей качества кондитерских масс. Установлено, что массив химических сенсоров позволяет оценить интенсивность и смещение состава аромата в процессе конширования как важнейшей стадии производства, проводить экспресс-оценку стандартных показателей – кислотного числа лауринового заменителя какао-масла по сигналу сенсора с полиэтиленгликольдипинатом (степень корреляция Пирсона $R = 0.94$), кислотность кондитерских масс разной природы по сигналам сенсоров на основе краун-эфира и Твин-40 ($R 0.90–0.92$). Наиболее ценным достижением является возможность контроля уменьшения содержания нелетучих соединений – общего содержания сахаров и редуцирующих сахаров при коншировании по сигналам двух сенсоров ($R 0.90–0.93$). Показана возможность внедрения анализатора газов “электронный нос” на основе сенсоров сорбционного типа в систему контроля кондитерского производства для определения физико-химических показателей и оцифровки самого нестабильного свойства – аромата, соблюдения и оптимизации рецептур, объективной и воспроизводимой оценки качества поступающего в переработку сырья и кондитерских изделий, а также воспроизводимости интегрального показателя (аромата) для разных партий готовых изделий.

Лисицкая Р.П., Кучменко Т.А., д.х.н., профессор, tak1907@mail.ru (Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина; Воронежский государственный университет инженерных технологий, кафедра физической и аналитической химии).

4. Обобщены полученные автором данные об изучении комплексообразования в фазе модифицированных ксерогелей, синтезированных с использованием золь-гель технологии для применения в качестве чувствительных материалов, приведены и обсуждены результаты изучения комплексообразования (интервалы рН образования комплексов, максимумы светопоглощения, составы комплексов, константы равновесия) в 87 системах двух типов: иммобилизованный лиганд (органический аналитический реагент) – ион металла и иммобилизованный ион металла – органическое или неорганическое соединение. Описан подход для характеристики комплексообразования в фазе модифицированных ксерогелей. Приведены результаты применения модифицированных ксерогелей в качестве чувствительных материалов для определения ионов

металлов, органических соединений, пероксида водорода и анионов для анализа пищевых и гигиенических продуктов, фармацевтических препаратов, биологических жидкостей и объектов окружающей среды. Выбраны условия и предложены бумажные микропланшеты, содержащие реакционную зону, модифицированную комплексом железо(III)–1,10-фенантролин, для цветометрического (с использованием смартфона) определения общей антиоксидантной активности в растительных образцах.

Моросанова Е.И., д.х.н., профессор, emorosanova@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования).

Диагностика здоровья:

5. Портативный "электронный нос-диагност" применен для исследования особенностей состава смеси летучих соединений, выделяемых кожей предплечий детей с ожирением и иными сопутствующими нарушениями метаболизма. В условиях стационара исследованы и оценены различия и особенности профилей летучих соединений (приоритетно органических) кожи на левом и правом предплечьях у детей с ожирением и зависимость профиля от приема пищи, лекарственных средств, сопутствующих заболеваний и особенностей организма. Проанализировано более 300 профилей пациентов в течение 2-х лет, в том числе в динамике при повторных плановых госпитализациях. По результатам исследования положительно оценена возможность проведения анализа и сравнения состава газовой смеси соединений, выделяемых кожей на предплечье рук, без предварительного разделения и отбора при помощи массива 8-ми пьезосенсоров "электронного носа-диагноста". Оценена корреляция информации электронного носа и результатов стандартных клинических лабораторных исследований. Установлены параметры массива сенсоров и клинических исследований, тесно связанных между собой, в том числе с уровнем мочевины, щелочной фосфатазы, глюкозы. Положительно оценена возможность подхода по сканированию летучего профиля кожи на предплечье в течение 3-6 мин для ранжирования детей с ожирением на группы, связанные с важнейшими социально значимыми заболеваниями и состояниями: "норма", "ожирение с вероятностью развития сахарного диабета 2 типа" и "сахарный диабет 1 типа". С помощью методов хемометрики оптимизирована методика проведения анализа, обозначены

условия исследования и точки контроля. Наиболее информативным является состав летучего метаболома кожи на правом предплечье, сканируемый натошак. Правильность отличия проблемных групп от нормы составляет 100 %, правильность ранга внутри патологических групп – 80 %. Доля ложных отнесений растет при наличии воспалений в организме любого типа. Перспективность методики оценена в условиях стационара.

Кучменко Т.А., д.х.н., профессор, tak1907@mail.ru; Доровская Е.С., Менжулина Д.А., darinochka_08@mail.ru, Чубаров Т.В. (Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко, ГЕОХИ РАН им. В. И. Вернадского, лаборатория химических сенсоров и определения газообразующих примесей).

Пилотные исследования новых материалов сенсоров:

6. Изучены условия формирования распознающего аффинного слоя пьезоэлектрического сенсора для определения макролидных антибиотиков на основе нанокompозитов, включающих многостенные углеродные нанотрубки, наночастицы магнетита и молекулярно импринтированных полимеров, полученных методом «ядро-оболочка».

В пьезоэлектрическом сенсоре использовались магнитные углеродные нанокompозиты (МУНК), полученные путем иммобилизации наночастиц Fe_3O_4 на многостенных углеродных нанотрубках. **(Полный текст см. в разделе «Наноаналитика»).**

Ермолаева Т.Н., д.х.н., профессор, etn@stu.lipetsk.ru; Фарафонова О.В., ov.farafonova@yandex.ru (Липецкий государственный технический университет, кафедра химии).

7. Существенное внимание в отчётном периоде уделялось продолжению совместной работе с Липецким государственным техническим университетом по изучению возможности использования полученных магнитных сорбентов для создания пьезоэлектрических иммуносенсоров. Исследована возможность использования магнитных углеродных нанотрубок в качестве распознающего слоя пьезоэлектрических иммуносенсоров для экспрессного определения остаточных количеств лекарственных препаратов,

пестицидов, природных токсинов в различных пробах в зависимости от условий синтеза составляющих магнитных композитов. Найдены метрологические характеристики иммуносенсорного определения ципрофлоксацина: предел обнаружения 2 нг/мл, линейный диапазон определяемых содержаний – 5 – 400 нг/мл. Показано, что применение магнитных углеродных нанокомпозитов позволяет сократить время подготовки сенсора к анализу с 24 до 1.5 ч и продлить срок его службы. Сенсор апробирован для определения антибиотика в молоке и мясе.

Гражулене С.С., д.х.н., Grazhule@iptm.ru (Институт проблем микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка).

8. Разработан прототип прозрачной аналитической системы на основе полиметакрилатной матрицы с наночастицами серебра для оценки антиоксидантной активности, содержания пероксида водорода и глюкозы в биологических жидкостях. Изучены закономерности создания в полимерной фазе равномерно распределенной устойчивой системы наночастиц серебра и регулирования формы (цвета) наночастиц. Показана возможность управления как свойствами аналитической системы, так и способ «настройки» на индивидуальный целевой аналит. Работа поддержана грантом РФФ 22-23-00590 «Исследование и разработка оптического полиметакрилатного сенсора для колориметрического определения глюкозы».

Гавриленко Н.А., к.х.н., доцент, gavrilenko@mail.tsu.ru (Национальный исследовательский Томский государственный университет. кафедра аналитической химии).

9. Рассмотрены принципы создания поликомпозитных покрытий на электродах пьезоэлектрических кварцевых резонаторов, в том числе выбор сорбентов для формирования чувствительных слоев, определение массы и геометрии формирования чувствительных слоев в поликомпозитном покрытии, а также алгоритм для обработки выходных данных датчиков для получения максимальной информации о качественном и количественном составе газовой фазы. Проведен сравнительный анализ эффективности и кинетики сорбции паров летучих соединений (ЛС) сенсорами с поликомпозитными покрытиями и набором сенсоров с соответствующими монопокрытиями. Получены уравнения регрессии для прогноза молярной

удельной чувствительности микровзвешивания паров ЛС сенсором с поликомпозитным покрытием из трех сорбентов с погрешностью 5–15 %. Предложены параметры $A_{ij}\Sigma$ для получения информации о качественном составе газовой фазы при обработке выходных данных сенсоров с поликомпозитными покрытиями. Показана целесообразность замены массива пьезосенсоров с монопокрытиями на сенсоры с поликомпозитными покрытиями при анализе биопроб.

Кучменко Т.А., д.х.н., профессор, tak1907@mail.ru; Шуба А.А., к.х.н., доцент, an-mishina@yandex.ru (Воронежский государственный университет инженерных технологий), кафедра физической и аналитической химии).

Наноаналитика

Анализ представленных отчетов по наноаналитике показал, что число исследований и их разнообразие постепенно увеличиваются, например, появился отчет по применению нанообъектов в атомной спектроскопии и ГКР. Их было бы больше, если бы все традиционные центры, в которых развивается это направление, ежегодно присылали свои отчеты. Неполноту представленных сведений показывает их сравнение с результатами, опубликованными в Журнале аналитической химии, но ведь еще есть публикации в зарубежных журналах. Еще один аспект, не позволяющий получить полную картину, состоит в том, что авторы классифицируют свои отчеты по нескольким признакам: причине, вызвавшей новый результат (использование нанообъекта), методу анализа, в котором использовался нанообъект и объекту, в котором определяли аналит. Мне кажется, что если новый результат вызван применением нанообъекта, то это явилось главным в проведенном исследовании и, следовательно, результат должен относиться к наноаналитике. Может быть можно найти какой-то способ, чтобы отразить применяемый метод анализа или объект, в котором определяли аналит, и в других разделах, сделав в них, пометку или резюме, что ряд методов анализа, разделения и концентрирования отражен в разделе «наноаналитика».

С.Н. Штыков

1. Методом осаждения с использованием соли железа(II) в атмосфере азота и последующем старении осадка при пропускании воздуха в течение двух часов и температуре 80°C синтезировали наночастицы кубического магнетита размером 80 – 150 нм. Суспензию отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой, этанолом, осадок диспергировали в пропиленгликоле обрабатывали 1 час УЗ, термостатировали 3 часа в тefлоновом автоклаве при 180°C, охлаждали, промывали водой и отделяли твердую фазу. Полученные наночастицы магнетита модифицировали сорбцией полистиролсульфоната (ПСС), полиэтиленimina (ПЭИ), декстрана, а также пористым углеродом с применением метода гидротермальной карбонизации. Наночастицы магнетита характеризовали методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, просвечивающей спектроскопии высокого разрешения, сканирующей электронной микроскопии, магнитной восприимчивости, величиной дзета-потенциала в интервале рН 3–10. Построены изотермы сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, изучена кинетика сорбции и десорбция при рН 5.0 и 7.4, определена сорбционная емкость наночастиц по отношению к доксорубину, которая максимальна для ПЭИ и ПСС. Показано, что модифицирование полимерами повышает устойчивость частиц в водной суспензии в 4–6 раз по сравнению с немодифицированным магнетитом. Оценена цитотоксичность наночастиц магнетита.

Khabibullin V.R., Chetyrkina M.R., Obydennyu S.I., Maksimov S.V., Stepanov G.V., Shtykov S.N. Study on Doxorubicin Loading on Differently Functionalized Iron Oxide Nanoparticles: Implications for Controlled Drug-Delivery Application // Int. J. Mol. Sci. 2023. 24. 4480. <https://doi.org/10.3390/ijms24054480>.

Штыков С.Н., д.х.н., профессор, shtykovsn@mail.ru ; Хабибуллин В.Р. vladhab1995@gmail.com (Саратовский государственный университет, кафедра аналитической химии и химической экологии, МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедра аналитической химии).

2. Предложен способ концентрирования и количественного определения новокаина с применением смешанных поверхностно-активных веществ неионного (Тритон Х-114) и анионного (додецилсульфат натрия) типов с фотометрической регистрацией аналитического сигнала. Метод основан на реакции конденсации новокаина с 4-диметиламинобензальдегидом (рН 2.5–3.5) и последующей мицеллярной экстракции окрашенной аналитической

формы – основания Шиффа. Для эффективного извлечения этой формы оптимизированы параметры мицеллярной экстракции: концентрации реагентов и ПАВ, время получения мицеллярных фаз и др. Предложенный способ позволяет определять новокаин в интервале концентраций 38–4800 нг/мл ($sr \leq 7\%$, предел обнаружения 19 нг/мл), что на несколько порядков ниже, чем в известных спектрофотометрических вариантах. Закон Бугера–Ламберта–Бера выполняется в интервале 8×10^{-7} – 4×10^{-5} М. Разработанный экстракционно-фотометрический способ апробирован при определении новокаина в ампульных 0.5%-ных растворах для инъекций.

Предложен способ отдельного и суммарного определения α - и β -нафтолов на уровне ПДК с погрешностью, не превышающей 10% с предварительным их мицеллярно-экстракционным концентрированием неионными ПАВ и применением цифровой цветометрии. Способ основан на цветных реакциях α - и β -нафтолов с 4-нитрофенилдиазонием, 4-аминоантипирином и мицеллярной экстракцией продуктов их взаимодействия – азосоединений и хинониминнов. Для количественного определения нафтолов применены обобщенные цветометрические параметры в цветовой системе RGB – площадь (S) и периметр (P) лепестковых диаграмм. Для сравнения профилей лепестковых диаграмм изомерных нафтолов и их смесей применены коэффициенты близости массивов, по которым можно прогнозировать соотношение изомеров в смеси. Геометрические параметры лепестковых диаграмм индивидуальных изомеров нафтолов в полулогарифмических координатах удовлетворительно описываются линейными уравнениями $S = b \cdot \lg C - a$ и $P = b \cdot \lg C - a$ (коэффициент аппроксимации $R^2 \geq 0.97$) и могут быть использованы для их определения в интервале 1×10^{-7} – 1×10^{-4} М.

Для оценки правильности цветометрического определения α - и β -нафтолов применили метод изократической обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с УФ-детектированием. Показано, что концентрирование дериватов α - и β -нафтолов простыми и комбинированными системами на основе неионных ПАВ, позволяет определять их методом ВЭЖХ отдельно в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ М.

Доронин С.Ю., д.х.н., doroninsu@mail.ru (Саратовский государственный университет, кафедра аналитической химии и химической экологии.)

3. Углеродная бумага, модифицированная поли(диаллилдиметиламмоний хлоридом) графеном и фитонаночастицами золота, как перспективный сенсорный материал: характеристика и электроанализ понсо 4R в образцах пищевых продуктов). Предложен новый экологически чистый сенсорный материал на основе углеродной бумаги (УБ), объемно модифицированной композитным наномодификатором. Последний включает функционализированный поли(диаллилдиметиламмоний хлорид) графен (ПДАДМАХ-Г) и фитосинтезированные наночастицы золота (фито-АуНЧ). Функционализация графена подтверждена методом ИК-Фурье спектроскопии. Фито-АуНЧ ($d = 6$ нм) получали методом «зеленого» синтеза с использованием экстракта листьев земляники. Предложенный материал сенсора охарактеризован методами сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии электрохимического импеданса и вольтамперометрии. Показано, что модификация приводит к более чем двукратному увеличению площади электроактивной поверхности и снижению сопротивления переносу заряда на УБ. Фито-АуНЧ/ПДАДМАХ-Г/УБ использовали как сенсор для определения синтетического красителя понсо 4R. Сигнал окисления красителя на фито-АуНЧ/ПДАДМАХ-Г/УБ по сравнению с УБ увеличился в 4 раза. Исследовано влияние количества наномодификатора, рН раствора, скорости развертки потенциала, параметров накопления и параметров дифференциального импульса на пиковый ток понсо 4R. В оптимальных условиях предел обнаружения и линейный концентрационный диапазон понсо 4R составили 0,6 нМ и 0,001–2 мкМ, соответственно. Высокая селективность и чувствительность позволяют использовать датчик для анализа содержания понсо 4R в пищевых продуктах (безалкогольных напитках, конфетах, фруктовом мороженом) без дополнительной пробоподготовки.

Carbon Paper Modified with Functionalized Poly(diallyldimethylammonium chloride) Graphene and Gold Phytonanoparticles as a Promising Sensing Material: Characterization and Electroanalysis of Ponceau 4R in Food Samples / N. Yu. Stozhko, E. I. Khamzina, M. A. Bukharinova, A. V. Tarasov, V. Yu. Kolotygina, N. V. Lakiza, E. D. Kuznetcova // Nanomaterials. 2022. Vol. 12. No. 23. 4197. DOI 10.3390/nano12234197.

Стожко Н.Ю., д.х.н., профессор, sny@usue.ru; Хамзина Е.И., xei260296@mail.ru; Бухаринова М.А., m.a.bukharinova@usue.ru (Уральский государственный экономический университет, кафедра физики и химии, научно-инновационный центр сенсорных технологий).

4. На примере сорбции ионов Ag (I), Au (III) и Pd (II) из водных растворов изучена зависимость сорбционных возможностей магнитных сорбентов, МНЧ@УНТ, от соотношения образующих его компонентов: наночастиц магнетита (МНЧ) и углеродных нанотрубок (УНТ), которые синтезированы каталитическим пиролизом паров этанола (CVD) на различных катализаторах группы железа. Показано, что сорбционная емкость всех типов композитов растет с увеличением содержания в них УНТ по отношению к МНЧ. Оптимальное соотношение компонентов в композите для всех УНТ, полученных на различных катализаторах и имеющих в результате различную морфологию, равно 10:1. Такой композит имеет максимальную сорбционную емкость по отношению к ионам Ag (I), Au (III) и Pd (II), которая составляет 6.5, 6.1 и 5.5 мг/г, соответственно, и достаточную намагниченность для разделения фаз в магнитном поле. Показано, что модификация УНТ магнитными наночастицами позволяет использовать образовавшийся композит не только в статическом, но и в динамическом методе твердофазной экстракции (ТФЭ), что было невозможно ранее для индивидуальных УНТ, полученных на кобальтовом и железном катализаторах. Динамический режим открывает возможность использования больших объемов анализируемых растворов и достижения более высоких коэффициентов концентрирования по сравнению со статическим режимом с получением более низких пределов определения элементов после выпаривания элюатов на графитовом порошке. Для всех видов композита выполнена сравнительная метрологическая оценка определения элементов методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС). Полученные относительные пределы определения элементов составляют $n \cdot 10^{-7}\%$ масс. (К конц. = 200).

Гражулене С.С., д.х.н., Grazhule@iptm.ru (ИПТМ РАН, Черноголовка)

5. Предложен новый подход к повышению чувствительности флуориметрического определения офлоксацина и левофлоксацина, основанный на усилении флуоресценции фторхинолонов в результате комплексообразования с ионами Y^{3+} в присутствии модифицированных мицеллами анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) наночастиц серебра. Показано, что диапазон определяемых концентраций фторхинолонов расширяется до трех порядков, а предел обнаружения офлоксацина и левофлоксацина понижается на два порядка.

Выявлена роль наночастиц серебра (НЧ-Ag) и мицелл анионных ПАВ в формировании аналитического сигнала в системе фторхинолон- Y^{3+} -НЧ-Ag-ПАВ. Установлено, что модификация поверхности наночастиц серебра мицеллами додецилсульфата натрия (ДДС) сопровождается изменениями ζ -потенциала наночастиц (от -30 мВ до -78 мВ) и среднего диаметра (от 7 ± 2 нм до 168 ± 12 нм). Усиление сигнала флуоресценции фторхинолона связано с адсорбцией комплекса Y^{3+} на поверхности НЧ-Ag, а также влияния мицелл ДДС на ближайшее окружение флуоресцирующего центра, которое способствует уменьшению гидратации иона комплексообразователя и лиганда, экранированию флуорофора от посторонних тушителей и подавлению процесса диссипации энергии возбуждения. Разработаны способы флуориметрического определения офлоксацина, левофлоксацина с использованием модифицированных ДДС наночастиц серебра в лекарственных препаратах и речной воде с пределом обнаружения 3.0×10^{-10} М, в диапазоне концентраций $1.0 \times 10^{-9} - 1.0 \times 10^{-6}$ М, что в 100 раз ниже, чем для аналогичных систем в водных средах.

Смирнова Т.Д., д.х.н., smirnovatd@mail.ru (Саратовский государственный университет, кафедра аналитической химии и химической экологии.)

6. Изучены условия формирования распознающего аффинного слоя пьезоэлектрического сенсора для определения макролидных антибиотиков на основе нанокompозитов, включающих многостенные углеродные нанотрубки (УНТ), наночастицы магнетита и молекулярно импринтированных полимеров, полученных методом «ядро-оболочка». Исследованы условия синтеза ядер на основе SiO_2 и 2 способа синтеза оболочки – методом свободно радикальной полимеризации (функциональный мономер – метакриловая кислота, кросс-мономер – этиленгликольдиметакрилат, темплат – эритромицин и азитромицин) и золь-гель методом (функциональный мономер – тетраэтоксисилан, кросс-мономер – 3-аминопропилтриэтоксисилан, темплат - эритромицин). Методом спектрофотометрии установлен оптимальный состав предполимеризационной смеси, обеспечивающий максимальное количество отпечатков на поверхности оболочки и более высокую устойчивость после регенерации. Для изучения закономерностей процесса полимеризации ядра и свойств импринтированных оболочек использовали методы пьезокварцевого

микровзвешивания и ИК спектроскопии. Методом атомно-силовой микроскопии установлены размеры ядер SiO_2 и частиц ПМО, синтезированных различными способами; по величине доверительного интервала оценена дисперсность среднего диаметра, рассчитанного для каждой партии наночастиц. Для дальнейших исследований рекомендованы наночастицы характеризующиеся минимальным диаметром и дисперсностью.

В пьезоэлектрическом сенсоре использовали магнитные углеродные наноконпозиты (МУНК), полученные иммобилизацией наночастиц Fe_3O_4 на многостенных УНТ. Для формирования распознающего слоя на поверхность электрода сенсора дозировали фиксированный объем дисперсии наноконпозита, подготовленного смешиванием активированных МУНК и ПМО в 1%-ом водном растворе Тритон Х-100, обрабатывали ультразвуком 1 ч и нагреванием до $90\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. Обоснованы составы регенерирующих растворов, позволяющие получать воспроизводимые результаты при извлечении и встраивании макролидов в молекулярные отпечатки. Сравнение масс встроенного макролида (мкг) при повторной и последующей сорбции показывает ($\Delta m_{\text{BC1}} = 0.8 \pm 0.2$ и $\Delta m_{\text{BC2}} = 0.8 \pm 0.3$ для эритромицина, а также $\Delta m_{\text{BC1}} = 0.7 \pm 0.1$ и $\Delta m_{\text{BC2}} = 0.7 \pm 0.2$ для азитромицина), что они различаются незначительно. Так же несущественны различия в концентрациях молекулярных отпечатков, рассчитанных после повторного и последующего встраивания молекул макролидов.

Ермолаева Т.Н., д.х.н., профессор, etn@stu.lipetsk.ru; Фарафонова О.В. ov.farafonova@yandex.ru (Липецкий государственный технический университет).

7. Разработана масштабируемая методика синтеза ГКР (гигантского комбинационного рассеивания)-сенсорных субстратов с использованием новой плазмонной структуры на основе пленки хитозана, наночастиц серебра и оксида графена (ГО). Хитозан обеспечивает равномерное распределение наночастиц серебра из коллоидной суспензии и, следовательно, воспроизводимый рамановский сигнал с локальных участков измерений в несколько десятков микрон. Добавление оксида ГО в коллоидный раствор наночастиц серебра подавляет фоновый сигнал флуоресценции от аналита и приводит к увеличению отношения интенсивности сигнала к фоновой интенсивности флуоресценции до 6 раз по сравнению со структурами без ГО.

Изготовленный плазмонный полимерный нанокомпозит обеспечивает предел обнаружения родамина 6Ж до 100 пМ с использованием длины волны лазера 532 нм (портативный объектив×10). Высокая коллоидная стабильность ОГ в воде и использование водного коллоида наночастиц серебра упрощают методику синтеза подложки вследствие нанесения композита ГО-серебро на поверхность пленки хитозана без необходимости формирования пленки ГО. Такой подход открывает перспективы для обеспечения более чувствительного обнаружения даже флуоресцирующих аналитов с помощью коротковолновых лазеров (532, 633 нм) вместо ИК (785, 1024 нм) и способствует практическому применению разработанных плазмонных композитов в портативных Рамановских спектрометрах.

Капитанова О.О., к.х.н., olesya.kapitanova@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедра аналитической химии).

8. Предложен новый подход к молекулярной иммобилизации и резонансному комбинационному усилению сигнала соединений с помощью комплексов-усилителей (Molecular Immobilization and Resonant Raman Amplification by Complex-Loaded Enhancers, MIRRACLE) на модифицированных хитозаном ГКР-активных металлических наноструктурированных субстратах. Подобраны индикаторные системы, позволяющие улавливать фенолы в комплексы с переносом заряда с новыми максимумами поглощения в видимом спектральном диапазоне 500–700 нм, адаптированными как к полосам плазмонного резонанса сенсора на основе наночастиц серебра, так и к длине волны возбуждающего лазера 633 нм. Такое согласование длин волн позволяет измерять резонансные спектры ГКР со значительно повышенной чувствительностью. Анализ теории функционала плотности электронной структуры комплексов с переносом заряда помог выбрать акцептор электронов для сопряжения с фенольными соединениями для подхода MIRRACLE. Разработанная стратегия обеспечивает чувствительное, экспрессное, но простое обнаружение фенола, хлорфенолов, крезолов и ксиленолов в сложных и химически разнообразных матрицах, таких как вода различного происхождения и нефтепродукты.

Подход к молекулярной иммобилизации и резонансному комбинационному усилению сигнала соединений с помощью комплексов-усилителей (Molecular Immobilization and Resonant Raman Amplification by Complex-Loaded Enhancers, MIRRACLE) апробирован на ГКР-активных

металлических наноструктурированных субстратах, модифицированных Аг-хитозан- медь(II), для чувствительного и быстрого определения катехоламинов (КА). Для тройных комплексов дофамина, норадреналина и адреналина состава $(КА)_2Cu(4ААП)_2$ появлялись новые полосы поглощения при 555, 600 и 500 нм соответственно (4ААП – 4-аминоантипирин). Новая полоса поглощения соответствует широкой полосе поверхностного плазмонного резонанса используемых наночастиц серебра: 450–600 нм и длине волны возбуждения 633 нм. За счет дополнительного резонансного эффекта коэффициенты усиления составили $3.6 \cdot 10^6$. Возможности спектрального разделения спектров комбинационного рассеяния группы КА, которые отличаются только гидроксильной или метильной группой, в области «отпечатков пальцев», успешно продемонстрированы с помощью классической модели наименьших квадратов. Достигнутые пределы обнаружения КА на уровне наномолярных концентраций при мощности лазера всего 1.5 мВт позволили успешно апробировать разработанную сенсорную систему для их мультиплексного определения на уровне референсных концентраций в крови здоровых людей.

Веселова И.А., д.х.н., irina.veselova@mail.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедра аналитической химии).

9. Для разработки методики обнаружения коронавируса (штамм Ухань) предложен ДНК аптасенсор на основе комбинационного рассеяния света (ГКР) в сэндвич-режиме без амплификации. **(Полный текст см. в разделе «Биохимические методы»).**

Капитанова О.О., к.х.н., olesya.kapitanova@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедра аналитической химии).

10. Изучены возможности использования аналитических систем на основе треугольных нанопластинок серебра для спектрофотометрического определения восстановителей. Установлено, что взаимодействие треугольных нанопластинок серебра с L-аскорбиновой кислотой в присутствии нитрата серебра(I) сопровождается батохромным смещением и увеличением интенсивности полосы поверхностного плазмонного резонанса наночастиц, что может быть положено в основу способов определения восстановителей. Предполагаемый механизм взаимодействия включает

восстановление ионов Ag^+ до металлического серебра под действием определяемого соединения и его осаждение на поверхности наночастиц-затравок. Изучено влияние pH, времени взаимодействия, концентрации реагентов и посторонних соединений на величину аналитического сигнала. Предел обнаружения L-аскорбиновой кислоты в выбранных условиях равен 0.5 мг/л, диапазон определяемых содержаний составляет 1.7–60 мг/л. Предложенный в работе подход применен для определения L-аскорбиновой кислоты в листовом зеленом чае и яблочном соке.

Изучено взаимодействие между треугольными нанопластинками серебра (ТНП) и биофлавоноидами в присутствии ионов серебра(I). Показано, что взаимодействие сопровождается батохромным смещением полосы локального поверхностного плазмонного резонанса ТНП и увеличением ее интенсивности. Изучены семь биофлавоноидов, различающихся по своей структуре. Оценено влияние структуры аналитов и основных внешних факторов на аналитический сигнал. Установлено, что пределы обнаружения биофлавоноидов в выбранных оптимальных условиях увеличиваются в ряду морин < рутин = кверцетин < дигидрокверцетин и составляют 0.9, 1.2, 1.2 и 2.0 мкмоль/л соответственно. Хризин, нарингенин и нарингин не влияют на спектральные характеристики ТНП. Предлагаемый подход применен для спектрофотометрического определения флавоноидов в фармацевтических препаратах и шелухе лука.

Фурлетов А.А., ассистент, aleksei_furletov@mail.ru; Апяри В.В., д.х.н., aryari@mail.ru; Дмитриенко С.Г., д.х.н., профессор, s.g.dmitrienko@yandex.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования).

Микрочипы. Микрофлюидика

1. Оценены возможности трехреагентной бумажной микрофлюидной аналитической системы, включающей в качестве реагентов нитрат серебра, тетрафторборат 4-нитрофенилдиазония и хлорид железа(III), для определения дигидрокверцетина. Показано, что все три реагента дают разные оптические отклики, которые могут быть детектированы мини-спектрофотометром – калибратором мониторов или смартфоном. Способ применим для прямого измерения высоких содержаний дигидрокверцетина (диапазон линейности 0.026–1 мг/мл, предел обнаружения 7.7 мкг/мл) во

многих биологически активных добавках (БАД). Анализ пищевой БАД возможен с относительными стандартными отклонениями 0.09–0.26, что является удовлетворительным для количественного и полуколичественного определения. Показано, что построение градуировочного графика в трехмерном пространстве спектральных откликов трех реагентов позволяет отличить дигидрокверцетин от его близкого структурного аналога кверцетина.

Фурлетов А.А., ассистент, aleksei_furletov@mail.ru; Апяри В.В., д.х.н., aryari@mail.ru; Дмитриенко С.Г., д.х.н., профессор, s.g.dmitrienko@yandex.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования).

Локальный анализ

1. Проведено исследование фракционного состава порошков для 3D-печати на основе полиамида-12. Для оценки фракционного состава частиц первичного и вторичного порошков применены статистический метод размерного ранжирования и дифференциальный метод определения границ фракций. Установлено, что площадь частиц является наиболее чувствительным параметром к изменениям структуры первичного и вторичного порошков. На основании гистограмм распределения площади частиц получены результаты статистического ранжирования эффективных радиусов частиц первичного и вторичного порошков. По величине эффективных радиусов частиц найдены границы кондиционной фракции. Рассчитано содержание мелкой, рабочей и крупной фракций каждого порошка и установлено, что содержание фракций частиц порошка с кондиционными размерами должно быть 65 % от общего объема порошка. Уменьшение количества первичного порошка может привести к появлению дефектов при 3D-печати. Предложен пороговый критерий оценки качества вторичного порошка, позволяющий предсказать высокую вероятность брака.

Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. Т.88, № 3. С.35-40.

Мокшина Н.Я., д.х.н., доцент, moksnad@mail.ru; Хрипушин В.В.; Бакланов И.О. (Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», кафедра физики и химии; Воронеж).

Хемометрика. Математизация химического анализа

Применение хемометрики в аналитической химии в мире в последние годы все чаще связано с решением различных биомедицинских задач. Это неудивительно, поскольку сложный состав биологических образцов зачастую делает традиционную «одномерную» обработку результатов анализа если не невозможной, то уж, как минимум, крайне малоинформативной. Работы российских аналитиков в этом плане не являются исключением и также зачастую направлены на анализ сложных биологических объектов для целей медицинской диагностики. Кроме этого, традиционно высок интерес к применению методов хемометрики для работы с другими типичными объектами со сложной матрицей – фармацевтическими и пищевыми продуктами. Отрадно видеть, что применение дизайна эксперимента (раздела хемометрики, который российские аналитики зачастую игнорируют) нашло достойное отражение в работах 2022 года.

Д.О. Кирсанов

1. В работе представлено кинетическое моделирование естественного длительного старения фармацевтических веществ, а также неповрежденных таблеток диклофенака. Наборы данных представляют собой коллекции спектров ближней инфракрасной области, полученных с неповрежденных таблеток, упакованных в пластиковые блистеры, и спектров чистых веществ. Проанализированы свежие образцы и образцы на разных стадиях деградации. Методы ускоренного старения не применялись. Многоэтапное применение метода многомерного разрешения кривых MCR-ALS в его мягкой версии с последующим кинетическим моделированием результатов позволяет предложить общий механизм деградации, который включает: глобальную кинетическую модель; аппроксимацию БИК-спектров промежуточного продукта и конечного продукта; приблизительные оценки констант скорости. С практической точки зрения важно, что таблетки в работе изучаются непосредственно в блистерных упаковках, именно в том виде, в котором они представлены в аптеках.

Molecules (IF = 4.927); <https://doi.org/10.3390/molecules27227904>

Померанцев А.Л., д.ф.-м.н., alexey.pomerantsev@gmail.com (ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН).

2. В последнее время внимание исследователей привлекает относительно дешевые настольные ЯМР спектрометры с частотой 40-100 МГц. Однако, возможность переноса многомерных калибровок между этими приборами и ЯМР высокого разрешения остается неисследованной. Нами впервые исследован перенос калибровки на основе метода ПЛС для определения молекулярной массы лигнина между высокочастотными (600 МГц) ЯМР и настольными ЯМР-устройствами (43 и 60 МГц). Для переноса использовали кусочную стандартизацию, перенос калибровки на основе канонического корреляционного анализа и метод машинного обучения. Несмотря на огромную разницу в разрешении между ЯМР приборами, результаты показали, что перенос калибровки из сильного поля в слабое возможен. Среднеквадратичные ошибки валидации оказались близки к исходной калибровке (всего лишь в 1,2 раза выше изначальной ошибки). Полученные результаты открывают новые перспективы для применения настольной ЯМР спектрометрии, в которых существующие калибровки с дорогих высокочастотных приборов могут быть успешно перенесены на более дешевые настольные приборы.

Analytical Chemistry (*IF* = 8.008), <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c05125>

Монахова Ю.Б., д.х.н., профессор, Yul-monakhova@mail.ru
(Саратовский государственный университет, Институт химии, кафедра общей и неорганической химии).

3. Спектроскопия стала популярным методом в исследованиях, посвященных диагностике, терапии и хирургии рака - везде, где нужно обнаружить опухолевые клетки в окружении нераковых. Обычно хемометрические методы применяются для классификации раковых и нераковых участков, поэтому необходима надлежащая валидация моделей классификации, чтобы обеспечить надежность полученных результатов. В данном исследовании предложено использовать реальные данные для моделирования спектральных наборов с изменяющимися характеристиками (размер, распределение классов) - аналог "песочницы", используемой при разработке программного обеспечения, и для проверки моделей в различных условиях. На примере спектров в ближней инфракрасной области (939-1796 нм), измеренных на опухолях молочной железы и здоровых тканей лабораторных мышей (152 спектра) была показана эффективность подхода.

Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems (IF = 4.175),
<https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2022.104564>.

Потенциометрические мультисенсорные системы представляются перспективными инструментами для количественного определения многочисленных аналитов в сложных радиоактивных образцах, полученных при переработке отработанного ядерного топлива. Традиционная многомерная градуировка для этих мультисенсорных систем выполняется с помощью ПЛС регрессии - линейного по своей сути метода, который может дать неоптимальные результаты при работе с потенциометрическими данными от очень сложных многокомпонентных образцов. В данной работе было проведено исследование производительности мультисенсорной системы в сочетании с нелинейными моделями многомерной регрессии для количественного определения аналитов в образцах из PUREX-процесса. Мультисенсорная система состояла из 17 перекрестно-чувствительных потенциометрических датчиков с пластифицированными полимерными мембранами, содержащими различные липофильные лиганды, способные связывать тяжелые металлы, лантаниды и актиниды. Алгоритмы регрессии, такие как машины опорных векторов (SVM), случайный лес (RF) и ядро-регуляризованные наименьшие квадраты (KRLS) были протестированы и сравнены с традиционным методом ПЛС при одновременном количественном определении следующих элементов в образцах водной фазы процесса PUREX: U, La, Ce, Sm, Zr, Mo, Zn, Ru, Fe, Ca, Am и Cm. Было показано, что нелинейные методы превосходят ПЛС для большинства аналитов.

Chemosensors (IF = 4.229); <https://doi.org/10.3390/chemosensors10030090>

Хотя потенциометрические датчики с пластифицированной мембраной известны как удобные, портативные и недорогие аналитические приборы, их разработка требует много времени и ресурсов, с плохо предсказуемым результатом. В данном исследовании мы изучили применимость метода QSPR (количественная взаимосвязь структуры и свойств) для разработки потенциометрических пластифицированных мембранных сенсоров - для прогнозирования потенциометрической чувствительности пластифицированных полимерных мембранных сенсоров, используя химическую структуру ионофора в качестве исходных данных модели. Предсказания модели для четырех недавно синтезированных дифенилфосфорилацетамидных ионофоров в отношении их чувствительности к Cu^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} были сравнены с реальными

потенциометрическими экспериментальными данными для этих ионофоров, и было отмечено удовлетворительное соответствие.

Membranes (IF = 4.562); <https://doi.org/10.3390/membranes12100953>

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

4. Изучено влияние процедуры осветления и стабилизации бентонитовыми глинами на элементный состав виноматериалов, определяющий их сортовые различия, методами ИСП-АЭС и ИСП-МС. На стадии стабилизации и осветления виноматериалов с применением бентонитовых глин наблюдали нарушение взаимосвязи между элементным составом вина, винограда и почвы. Следовательно, при выявлении элементов-маркеров, определяющих сортовую принадлежность виноматериала, необходимо учитывать вклад бентонитов в формирование их элементного состава. Методами дискриминантного анализа и главных компонент установили наличие кластерной структуры обработанных виноматериалов по содержаниям в них 16 выделенных металлов в соответствии с их наименованиями, что свидетельствует о сохранении межсортных отличий и внутрисортного сходства после обработки бентонитами. Показано, что роль микроэлементов в разделении виноматериалов по сортам выше, чем у макроэлементов. Объединение наиболее информативных в определении кластерной структуры виноматериалов макро- и микроэлементов увеличивают возможности оценки внутрисортного сходства и межсортных отличий виноматериалов.

Microchemical Journal (IF = 5.304),
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.107145>

Темердашев З.А., д.х.н., профессор, temza@kubsu.ru (Кубанский государственный университет, кафедра аналитической химии).

5. Выдыхаемый воздух и кожа изучены как потенциальные объекты для диагностики рака легких. Исследовано влияние возраста на работоспособность диагностических моделей, изучены соотношения площадей пиков летучих органических соединений (ЛОС) для анализа данных вместо площадей пиков ЛОС. Для создания диагностических

моделей применили различные алгоритмы машинного обучения и сравнили их производительность. Наилучшие результаты на тестовом наборе данных достигли с использованием искусственных нейронных сетей. Разница между показателями моделей, основанных на молодых и старых здоровых группах, оказалась незначительной. Полученные результаты показали, что метаболическая дисрегуляция, обусловленная биологией заболевания, слишком высока и значительно перекрывает влияние возраста. Изучено влияние локализации и гистологического типа опухоли на образцы выдыхаемого воздуха больных раком легкого. Статистически значимых различий между некоторыми параметрами в этих выборках не наблюдали. Оценена возможность оценки состояния заболевания путем анализа кожи в зонах Захарьина-Геда с помощью электронного носа на основе сенсорной системы микровесов на кристалле кварца. Диагностические модели, созданные с помощью ИНС, позволяют классифицировать состав кожи больных раком легкого и здоровых лиц разного возраста с чувствительностью 69 ± 2 % и специфичностью 68 ± 8 % для группы молодых здоровых и чувствительностью 74 ± 7 % и специфичность 66 ± 6 % для старой здоровой группы. Первичные результаты исследования кожи в зонах Захарьина-Геда для диагностики рака легкого показали свою полезность, но для подтверждения полученных результатов необходимы дальнейшие исследования.

ACS Omega (IF = 4.132), <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06132>

Темердашев А.З., д.х.н. TemerdashevAZ@gmail.com (Кубанский государственный университет, кафедра аналитической химии).

6. Для выявления потенциальных маркеров эндометриоза при целевом метаболическом профилировании аминокислот в форме дансильных производных (условия дериватизации оптимизировали методом дизайна эксперимента) в образцах сыворотки крови проведена хемотрическая обработка полученных данных методом ОФ ВЭЖХ. Для построения модели использовали площади пиков аминокислот, нормированные на площадь норлейцина. Для увеличения точности классификации применен нелинейный метод – *дерево решений*. Точность классификации составила 85%, что является приемлемым. Применение U-критерия Манна-Уитни позволило выявить значимые различия в уровнях аргинина и соотношении аспарагин – глутамин.

Для выявления потенциальных биомаркеров эндометриоза при целевом метаболическом профилировании карбоновых кислот в образцах сыворотки крови проведена хемометрическая обработка полученных данных методом ГХ-МС. Использование метода главных компонент, к ближайших соседей, проекции на латентные структуры обеспечили разделение анализируемых образцов на два кластера согласно их принадлежности. Многократное разбиение массива данных на калибровочный и тестовый наборы позволило определить прогностические способности модели. Значения точности определения образцов составили 80%. Установлено, что содержание *пальмитиновой* и *линолевой* кислот статистически значимо отличается при эндометриозе.

Карцова Л.А., д.х.н., профессор, kartsova@gmail.com (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра органической химии, лаборатория хроматографии).

7. Предложен способ оценки наличия бактериальной инфекции у детей путем анализа равновесной газовой фазы над образцами мочи массивом химических сенсоров. Для подтверждения правильности диагноза пробы мочи исследовали стандартными методами, а также проводили микробиологические исследования биоматериала для определения наличия и вида возбудителя после хирургического удаления очага воспаления. Установлены наиболее информативные выходные данные массива сенсоров для диагностики бактериальной патологии (инфекции мочевыводящих путей и мягких тканей). Построены регрессионные модели для прогнозирования наличия бактериальной инфекции у детей с погрешностью не более 15%. Предложен показатель для оценки наличия бактериальной инфекции у детей по результатам анализа газовой фазы над пробами мочи с высокой чувствительностью 96%.

Sensors ($IF = 3.847$); <https://doi.org/10.3390/s22218496>

Кучменко Т.А., д.х.н., профессор РАН, tak1907@mail.ru;; Менжулина Д., darinotchka_08@mail.ru, Шуба А.А., к.х.н., an-mishina@yandex.ru; (Воронежский государственный университет инженерных технологий, кафедра физической и аналитической химии).

8. Оценена возможность концентрирования, сорбции и десорбции смеси нескольких пар красителей E 122 и E124, E122 и E129, E124 и E129, а также E102 и E110 на магнитных наночастицах, модифицированных ПЭИ, с последующим определением компонентов смеси после десорбции хемометрическим методом ПЛС (проекции на латентные структуры) в надстройках программы «Microsoft Excel» по их молекулярным спектрам). В состав обучающего набора для построения ПЛС-модели входили 28 смесей СПК с концентрацией 10-70 мкмоль/л. Проведено сравнение двух методов ПЛС: ПЛС-1 (в качестве отклика выступает концентрация только одного красителя) и ПЛС-2 (в качестве откликов выступают концентрации обоих красителей), подобраны число латентных переменных для каждого метода и оценены среднеквадратичные ошибки калибровки и прогноза. По спектральным данным построили градуировочные зависимости. Достоверность градуировки и дальнейшей математической модели характеризовали величиной среднеквадратичного остатка калибровки RMSEC (root-mean square error of calibration) и прогнозирования RMSEP (rootmean square error of prediction). Для визуализации оценки качества градуировки использовали графики «измерено-предсказано» вида

$$y = ax + b,$$

tg угла наклона и коэффициент b характеризуют достоверность калибровки. Показано, что метод ПЛС позволяет определять красители в смеси после их предварительного концентрирования на наночастицах магнетита. Предложен способ отдельного определения двух красителей E102 и желтый «солнечнозакатный» E110 в безалкогольных напитках «YES! FRUIT» и «Orange Fresh», основанный на сочетании спектрофотометрии, магнитной твердофазной экстракции с применением наномангнетита Fe_3O_4 , модифицированного катионами ПЭИ, и обработкой данных хемометрическим алгоритмом ПЛС.

Штыков С.Н., д.х.н., профессор, shtykovsn@mail.ru; Русанова Т.Ю., д.х.н., профессор; Аржанухина А.И. (Саратовский национальный исследовательский государственный университет, кафедра аналитической химии и химической экологии).

9. Предложен способ спектрофотометрического определения синтетических пищевых красителей Желтого «солнечнозакатного» (E110) и Понсо 4R (E124) в модельных смесях, с использованием хемометрических

методов обработки данных (проекции на латентные структуры, (ПЛС), регрессия на главные компоненты, (РГК)). Исследованы 16 бинарных смесей красителей с различными концентрациями в диапазоне 2-20 мг/л. Выбрано оптимальное число главных компонент (латентных переменных) для каждого хемометрического метода и порядка производной спектров поглощения, которое составило от 2 до 6 в зависимости от типа модели. Наименьшие среднеквадратичные ошибки калибровки (RMSEC) составили: для E110 – 0,0518 (ПЛС, 1D); для E124 – 0,0077 (ПЛС, 0D). Наименьшие среднеквадратичные ошибки прогноза (RMSEP) составили – 0,0332 (РГК, 1D) и 0,0153 (ПЛС, 0D) для E110 и E124, соответственно. Установлено, что уравнения зависимостей «измерено-предсказано» имеют тангенс наклона близкий к 1 и свободный член близкий к нулю; коэффициент корреляции близок к 1; что говорит о высоком качестве моделей. Величины правильности определения E110 и E124 в проверочных смесях составили от 95,6 до 101,0%. Наибольшая погрешность наблюдается при определении E110 при его концентрации 2 мг/мл. Таким образом, показано, что применение хемометрических методов обеспечивает высокую точность спектрофотометрического определения компонентов в смесях с перекрыванием полос поглощения

Русанова Т.Ю., д.х.н., профессор, tatyana_rys@yandex.ru (Саратовский национальный исследовательский государственный университет, кафедра аналитической химии и химической экологии).

10. Разработана модель отклика вольтамперометрического сенсора на основе соимобилизованных пиллар[6]арена, метиленового синего и ДНК, описывающая зависимость потенциалов и токов пика на вольтамперограммах от концентрации компонентов покрытия. В рамках полнофакторного эксперимента построены генерализованные линейные модели отклика, описывающие изменения в указанных параметров в интервале концентраций метиленового синего 0.125 - 1.00 мМ, пиллар[6]арена 0 – 0.3 мМ и ДНК 0 - 1.0 мг/мл. Выявлен синергетический эффект макроцикла в области малых концентраций метиленового синего и различное влияние ДНК на накопление полимера в поверхностном слое в различных диапазонах концентраций прекурсоров на эффективность электрополимеризации метиленового синего. Полученные результаты могут найти применение при оптимизации

протоколов сборки электрохимически ДНК-сенсоров для регистрации специфических взаимодействий ДНК.

Евтюгин Г.А., д.х.н., профессор, Gennady.Evtugyn@kpfu.ru (Казанский (Приволжский) федеральный университет, кафедра аналитической химии).

11. Предложен способ определения суммарного содержания (c_{Σ}) однотипных веществ в их смесях. Способ основан на построении многомерных градуировок, связывающих обобщенные аналитические сигналы, измеренные в разных условиях, с концентрациями аналитов (c_i) и их коэффициентами чувствительности. Такие градуировки традиционно применяют для расчета c_i с помощью хемометрических алгоритмов. Для нахождения c_{Σ} следует лишь просуммировать найденные c_i . Несмотря на простоту этого способа, в групповом анализе он ранее не применялся.

Цель проведенного в ОмГУ эксперимента – проверка возможности его использования в спектрометрическом анализе. Модельными объектами были 55 гексановых растворов известного состава, содержавших от 3 до 6 моноциклических аренов. Суммарное содержание аренов составляло 0.1 - 0.5 мг/мл, а их молярные соотношения не превышали 10 : 1. Спектры поглощения аренов и их смесей регистрировали в УФ-области, где светопоглощение аренов аддитивно. По спектру каждой смеси рассчитывали значения c_i методом MLR (прямая градуировка), а затем суммировали их. При прочих равных условиях точность оценки c_i и c_{Σ} растет с увеличением числа АДВ, а затем не меняется. При достаточно большом числе АДВ найденные значения c_i для аренов, отсутствующих в пробе, близки к 0, а для присутствующих – к действительным значениям c_i . Суммирование найденных c_i приводит к приблизительно правильным оценкам c_{Σ} : погрешности группового анализа по модулю не превышают 5%. Групповой анализ тех же смесей с помощью интегральных показателей приводит к менее точным результатам ($\pm 7\%$). Усложнение модели (введение лишних эталонов при построении градуировки) при прочих равных условиях не снижает точность оценки c_{Σ} . Упрощение модели (исключение из нее некоторых компонентов смеси) обычно приводит к росту погрешностей.

Таким образом, предложенный способ рекомендуется применять для точной спектрометрической оценки суммарного содержания однотипных веществ в объектах известного качественного состава, содержащих небольшое число однотипных аналитов (например, в лекарственных препаратах и БАДах), если сигналы аналитов аддитивны.

Власова И.В., д.х.н., профессор, vlaso-iri@yandex.ru; Вершинин В.И., д.х.н., профессор, vyvershinin@yandex.ru (Омский государственный университет, кафедра аналитической химии).

12. Экспериментально проверена возможность правильной оценки суммарного содержания (c_{Σ}) однотипных веществ с помощью интегральных показателей или многомерных градуировок при сильно выраженной внутригрупповой селективности сигналов. Для проверки анализировали модельные гексановые растворы, одновременно содержащие моно-, би- и трициклические арены при c_{Σ} порядка 10^{-4} моль/л. При фиксированной длине волны молярные коэффициенты поглощения аренов с разным числом колец различаются на 2-3 порядка. Сопоставляли два варианта группового анализа: 1) измерение обобщенного сигнала аренов при 260 нм с последующим вычислением результата анализа по одномерной градуировке в пересчете на нафталин или антрацен; 2) измерение обобщенных сигналов при m длинах волн в области 250-290 нм с последующим расчетом результата по обращенной многомерной градуировке. Первый способ (расчет интегрального показателя) обычно давал большие (по модулю) систематические погрешности, иногда превышающие 100 % отн. и не снижающиеся при варьировании длины волны и природы стандартного вещества. Второй способ дает тем более правильные результаты, чем большее число (m) аналитических длин волн использовалось для построения градуировки. Уже при $m = 11$ погрешности группового анализа по модулю не превышали 10%. Таким образом, при сильно выраженной внутригрупповой селективности сигналов групповой анализ нужно проводить, используя не традиционные интегральные показатели, а обращенные многомерные градуировки. Однако погрешность оценки c_{Σ} резко возрастают, если в пробе есть компоненты искомой группы, не учтенные при построении обращенной градуировки.

Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2022. № 11. - С.5-12

Вершинин В.И., д.х.н., профессор, vyvershinin@yandex.ru (Омский государственный университет, кафедра аналитической химии).

Метрология и стандартизация анализа

1. Усилиями специалистов учреждений и организаций различных форм собственности и ведомственного подчинения, признанными Комитетом по науке и высшей школе Правительства Санкт-Петербурга как «ведущая научная школа по клинической лабораторной диагностике» (2013г) в кооперации с представителями Метрологической академии на базе ФГУП ВНИИМ им. Д.И. Менделеева разработана и апробирована *Концепция обеспечения качества измерений в сфере лабораторной медицины*. Для ее реализации создан ряд отечественных государственных стандартных образцов, и апробирована система обеспечения прослеживаемости измерений на основе аттестации вторичных стандартных образцов для медицинских лабораторий практического здравоохранения, предложены оригинальные решения по внешней оценке качества лабораторных исследований. Предложены основные пути актуализации нормативной и развития материальной базы для эффективности лабораторного обеспечения потребностей клинической медицины, которая базируется на метрологической корректности лабораторных данных.

Иванникова Н.В., n.v.ivannikova@vniim.ru (Всероссийский НИИ метрологии им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербург).

2. Актуализирован перевод на русский язык Руководства ЕВРАХИМ / СИТАК CG 4 «*Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях*». Новый документ размещен на сайте Европейского сообщества по метрологии в аналитической химии Еврахим https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1_RU_V2.pdf

Кадис Р.Л., PhD, Барановская В.Б., д.х.н., baranovskaya@list.ru (Всероссийский НИИ метрологии им. Д.И. Менделеева; Санкт-Петербург; ААЦ «Аналитика», Москва).

3. Опубликован на сайте Европейского сообщества по метрологии в аналитической химии Еврахим перевод на русский язык Руководства ЕВРАХИМ / СИТАК «*Использование информации о неопределенности при оценке соответствия*».
<https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/uncertcompliance>

Болдырев И.В., boldyrev@aac-analitica.ru, Кадис Р.Л., PhD (ААЦ «Аналитика», Москва; Всероссийский НИИ метрологии им. Д.И. Менделеева; Санкт-Петербург).

4. Новый стандартный образец состава хвои сосны сибирской – ХСС-1

Для обеспечения единства химических измерений в геоэкологии, геохимии и фармакологии разработан новый стандартный образец (СО) состава хвои сосны сибирской (*Pinus sylvestris* L.) – ХСС-1. СО аттестован по способу межлабораторного эксперимента и внесен в Федеральный государственный фонд средств измерений "Аршин" под номером ГСО 11961-2022.

Материал образца был отобран в сосновых борах на территориях прибайкальского региона РФ, характеризующихся минимальной техногенной нагрузкой. Экспериментально оценены гранулометрический состав и однородность материала, изотопный состав углерода и азота, количество сырых белков, липидов, клетчатки и золы. В изучении размеров и формы частиц дисперсного материала СО ХСС-1 участвовали сотрудники фирмы Sympatec GmbH (Германия) и её представительства в Екатеринбурге. Выполненный межлабораторный эксперимент позволил охарактеризовать вещество СО на содержание 69 химических элементов. Установлены значения массовых долей 29 элементов и границы их расширенной неопределенности. Для 9 элементов рекомендованы содержания и границы их неопределенности, а также приведены информационные данные массовых долей 31 элемента. В исследованиях участвовали 18 организаций Беларуси (2), Казахстана (1) и России (15) при использовании 11 методов измерений, основанных на различных физических, химических и физико-химических принципах. Прослеживаемость аттестованных значений массовых долей Са, Fe, К, Mg, Р, Al, As, В, Ва, Се, Со, Cs, Cr, Cu, La, Li, Mn, Мо, Na, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Y, Zn, Sb, Ti и S к единице величины «массовая доля компонента» обеспечена применением в рамках межлабораторного эксперимента поверенных средств измерений и стандартных образцов утвержденных типов ГСО 8923-2007 (СО КООМЕТ 0067-2008-RU), ГСО 8922-2007 (СО КООМЕТ 0066-2008-RU), ГСО 8921-2007 (СО КООМЕТ 0065-2008-RU) компетентными испытательными лабораториями, в том числе аккредитованными на соответствие ГОСТ ISO/IEC 17025. Установлен срок годности образцов 10 лет до 31 августа 2032 г. Стандартный образец ХСС-1

по числу аттестованных массовых долей элементов *не имеет аналогов в РФ и за рубежом*. Области экономики и сферы деятельности, где планируется применение стандартного образца: охрана окружающей среды, рациональное природопользование, сельское хозяйство, пищевая и фармацевтическая промышленность, научные исследования.

Стандартный образец состава хвои сосны сибирской – ХСС-1
<https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19>

Shabanova, E. V., Vasil'eva, I. E., Tausenev, D. S., Scherbarth, S., & Pierau, U. (2022). Features of the "Plants" Cluster in the Collection of Reference Materials of Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS. In Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2020 / Medvedevskikh, S.V., Sobina, E.P., Kremleva, O.N., Okrepilov, M.V. (eds) Cham: Springer International Publishing. P. 161–178. https://doi.org/10.1007/978-3-031-06285-8_13.

Vasil'eva, I. E., & Shabanova, E. V. (2022). Plant-Matrix Reference Materials as a Tool for Ensuring the Unity of Chemical Measurements in Geochemistry, Ecology, Agriculture, and Pharmacology. In Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2020 / Medvedevskikh, S.V., Sobina, E.P., Kremleva, O.N., Okrepilov, M.V. (eds) Cham: Springer International Publishing. P. 189–203. https://doi.org/10.1007/978-3-031-06285-8_15.

Васильева И.Е., д.т.н., vasira@igc.irk.ru; Шабанова Е.В., д.ф.-м.н., shev@igc.irk.ru; (Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Группа атомно-эмиссионных методов анализа и стандартных образцов).

5. Методика идентификации и количественного определения содержания неинфекционных пищевых аллергенов белкового животного или растительного происхождения в пищевых продуктах.

По данным Всемирной организации здравоохранения проявления пищевой аллергии встречаются в среднем у 2,5 % населения. Пищевую аллергию относят к одному из видов побочных реакций на употребление определенных пищевых продуктов, в основе которой лежат иммунологические механизмы. В составе продуктов питания главными аллергенами являются белки. К продуктам питания с наиболее выраженными аллергенными свойствами относят: коровье молоко, куриное яйцо, пшеница, арахис, орехи, соевые бобы, рыба и морепродукты (ракообразные и моллюски), которые составляют «большую восьмерку аллергенов», в соответствии с Международным пищевым кодексом (Codex Alimentarius, свод стандартов Всемирной организации здравоохранения).

УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И. Менделеева» – разработал, аттестовал и проверил применимость методик измерений на основе наборов реагентов, реализующих иммуноферментный метод анализа. Результатом стала серия документов под общим названием «Методики идентификации и количественного определения содержания неинфекционных пищевых аллергенов белкового растительного и животного происхождения в пробах всех видов пищевых продуктов и объектов, связанных с требованиями к пищевой продукции, смывов, отбираемых с рабочих поверхностей при проведении производственного контроля, с помощью наборов реагентов для иммуноферментного анализа». Показатели прецизионности методик оценены по результатам межлабораторного эксперимента с участием пяти лабораторий, оценка показателей правильности методик выполнена с применением метода добавок. Растворы, используемые для введения добавок, готовили путем разбавления точно известной навески импортных референтных материалов пищевых аллергенов ввиду отсутствия утвержденного типа стандартных образцов состава пищевых аллергенов в Российской Федерации

Часть 1 этого комплекса методик включает:

- Методику качественного скринингового анализа на наличие или отсутствие антигена соевого ингибитора трипсина в исследуемых пробах с помощью набора реагентов «ХЕМАТест Соя».
- Методику измерений массовой доли соевого ингибитора трипсина в пробах всех видов пищевых продуктов и объектов, с помощью набора реагентов «Соевый ингибитор трипсина-ИФА».
- Методику качественного определения наличия или отсутствия неинфекционных пищевых аллергенов белкового растительного происхождения с помощью наборов реагентов.

Часть 2 включает следующие методики анализа:

- Методику качественного скринингового анализа на наличие или отсутствие антигена молока в исследуемых пробах с помощью набора реагентов «ХЕМАТест Молоко».
- Методику измерений массовой доли суммы казеинов в пробах всех видов пищевых продуктов и объектов, методом иммуноферментного анализа с помощью набора реагентов «Молоко-ИФА».
- Методику качественного определения наличия или отсутствия неинфекционных пищевых аллергенов белкового животного происхождения с помощью наборов реагентов.

Разработанные методики позволяют обеспечить безопасность пищевой продукции при установлении ее соответствия требованиям ТР ТС 022/2011 «Пищевая продукция в части ее маркировки» и ТР ТС 027/2012 «О безопасности отдельных видов специализированной пищевой продукции, в том числе диетического лечебного и диетического профилактического питания». Также была выявлена необходимость разработки стандартных образцов состава пищевых аллергенов для контроля результатов идентификации и количественного определения.

Сергеева А.С., lab241@uniim.ru (УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», Екатеринбург).

6. Высокоточная методика измерений массовой доли и молярной концентрации меди, цинка в биологических материалах (матрицах) методом изотопного разбавления и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Разработана методика измерений массовой доли и молярной концентрации меди и цинка в биологических материалах (матрицах): лиофилизированной сыворотке крови и восстановленной лиофилизированной сыворотке крови с использованием метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с изотопным разбавлением. Методика позволяет проводить определения меди и цинка от $1 \cdot 10^{-6}$ % до $1,5 \cdot 10^{-3}$ %. Относительная расширенная неопределенность (при $P=0,95$, $k=2$) не превышает 9 %, молярной концентрации – 8,5 %. Методики утверждена в качестве М.УНИИМ 251.1-2022 "Государственная первичная референтная методика измерений массовой доли и молярной концентрации меди и цинка в биологических материалах (матрицах)" приказом Росстандарта № 2693 от 26.10.2022 г., ФИФ ОЕИ № ФР.ПР1.31.2022.00014.

Собина Е.П., к.х.н., Sobina_egor@uniim.ru (УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», Екатеринбург).

7. Стандартные образцы изотопного состава растворов меди и цинка для реализации референтной методики измерений меди и цинка в сыворотке крови методом изотопного разбавления. Для реализации метода изотопного разбавления разработаны стандартные образцы изотопного состава меди и цинка, обогащенные изотопами ^{65}Cu и ^{68}Zn . Разработанные стандартные образцы применяются в УНИИМ – филиале ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.

Менделеева» при выполнении измерений в соответствии с Государственной первичной референтной методикой измерений массовой доли и молярной концентрации меди и цинка в биологических материалах (матрицах) методом МС-ИСП с изотопным разбавлением. Стандартные образцы изотопного состава меди и цинка представляют собой азотнокислые растворы, приготовленные из порошков высокочистых меди и цинка, обогащенных изотопами ^{65}Cu и ^{68}Zn , и расфасованные в полиэтиленовые флаконы с завинчивающейся крышкой. Метрологические характеристики разработанных и аттестованных стандартных образцов представлены в таблицах 1 и 2. Стандартные образцы изотопного состава растворов могут применяться для реализации высокоточных методик измерений меди и цинка методом изотопного разбавления в различных объектах анализа, для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли цинка и меди и атомной доли изотопов цинка и меди в растворах.

Таблица 1 - Метрологические характеристики ГСО 11931-2022

Наименование аттестуемой характеристики СО	Интервал допускаемых аттестованных значений СО, %	Допускаемые границы относительной погрешности аттестованного значения при $P=0,95$, %	Допускаемая относительная расширенная неопределенность аттестованного значения при $k=2$ и $P=0,95$, %
Массовая доля меди	$0,9 \cdot 10^{-3} - 1,1 \cdot 10^{-3}$	$\pm 0,5$	0,5
Атомная доля изотопа ^{65}Cu	99,5 – 99,7	$\pm 0,1$	0,1
Атомная доля изотопа ^{63}Cu	0,3 – 0,5	± 10	10

Таблица 2 - Метрологические характеристики ГСО 11933-2022

Наименование аттестуемой характеристики СО	Интервал допускаемых аттестованных значений СО, %	Границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения при $P=0,95$, %	Допускаемое значение относительной расширенной неопределенности аттестованного значения при $k=2$ и $P=0,95$, %
Массовая доля цинка	$0,9 \cdot 10^{-3} - 1,1 \cdot 10^{-3}$	$\pm 0,5$	0,5
Атомная доля изотопа	0,1 – 0,6	± 10	10

Наименование аттестуемой характеристики СО	Интервал допускаемых аттестованных значений СО, %	Границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения при P=0,95, %	Допускаемое значение относительной расширенной неопределенности аттестованного значения при k=2 и P=0,95, %
⁶⁴ Zn			
Атомная доля изотопа ⁶⁶ Zn	0,1 – 0,6	±10	10
Атомная доля изотопа ⁶⁷ Zn	0,1 – 0,6	±10	10
Атомная доля изотопа ⁶⁸ Zn	98,0 – 99,0	±0,1	0,1
Атомная доля изотопа ⁷⁰ Zn	0,01 – 0,05	±20	20

Собина Е.П., к.х.н., Sobina_egor@uniim.ru (УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», Екатеринбург).

8. Стандартные образцы состава биологической матрицы (Сыворотка крови СО УНИИМ). В УНИИМ разработаны стандартные образцы состава биологической матрицы (Сыворотка крови СО УНИИМ). Стандартный образец представляет собой лиофилизированную сыворотку крови человека, гомогенизированную и расфасованную в стеклянные флаконы из темного стекла с завинчивающейся крышкой. Аттестация стандартного образца проведена с применением Государственной первичной референтной методики измерений массовой доли и молярной концентрации меди и цинка в биологических материалах (матрицах). Метрологические характеристики стандартного образа приведены в таблице 1. Стандартный

Таблица 1 – Метрологические характеристики ГСО 11938-2022

Наименование аттестуемой характеристики	Интервал допускаемых аттестованных значений СО	Границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения при P=0,95, %	Допускаемые значения относительной расширенной неопределенности аттестованного значения при k=2 и P=0,95, %
Массовая доля цинка, %	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$	± 10	10
Массовая доля меди, %	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$	± 10	10

образец может применяться для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли меди и цинка в сыворотке крови.

Собина Е.П., к.х.н., Sobina_egor@uniim.ru (УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», Екатеринбург).

9. В соответствии с решением Евразийской экономической комиссии от 23 августа 2019 №16-40/рг в ФНЦ ПС им. Горбатова разработаны *методики качественного и количественного определения сырьевых компонентов мясной продукции*, для возможности устанавливать факт подмены более дорогого сырья (говядина/свинина) более дешевым (курятинна и продукты ее переработки) в мясной продукции.

Количественная методика измерений массовой доли мясного ингредиента кур в пробах мясной продукции методом флуоресценции для детектирования продуктов ПЦР в реальном времени аттестована, внесена в Федеральный информационный фон по обеспечению единства измерений, раздел методики (методы) измерений (за номером № 241.0067/RA.RU.311866/2021) и обеспечивает получение результатов измерений массовой доли мясного ингредиента кур в мясной продукции в диапазоне от 0,1 % до 10 % включительно и с характеристиками относительной погрешности измерений при доверительной вероятности P = 0,95.

Для контроля правильности результатов анализов разработаны стандартный образец (СО) состава мяса кур ГСО 11707-2021. Материал СО

представляет собой сухой лиофилизированный порошок, приготовленный из мяса кур, расфасованный в виалы с герметичными кримповыми крышками в количестве, эквивалентном 100 мг сырого мяса кур. Применение СО позволяет стандартизировать чувствительность качественных методов выявления видоспецифической ДНК и отсекают детекцию ДНК, привнесенную в продукт с немясными ингредиентами, такими как яйцо и молоко. *Следует отметить, что данный СО разработан впервые в мире.* Среди СО состава мясных продуктов иностранного производства можно отметить СО состава мяса кур производства LGC (LGC7224 Chicken 100 %). Идентификация видовой принадлежности данного СО выполнена методами иммуноферментного анализа и ПЦР. Недостатками являются необходимость хранения при температуре (-20 ± 10) °С и небольшой срок годности, соответствующий сроку годности сырого фарша.

СО может применяться при установлении метрологических характеристик методик определения видовой принадлежности мясных ингредиентов в готовой продукции и мясе; а также для других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля.

Разработанные Методические рекомендации и СО внедряются в лабораторную практику аккредитованных лабораторий. Отдельные компании, занимающиеся разработкой и продажей коммерческих ПЦР тест-систем, провели внутреннюю валидацию своих методик с использованием ГСО 11707-2021 и проявили интерес к комплектованию им своих наборов для выявления видоспецифической ДНК кур.

Минаев М.Ю., к.т.н., m.minaev@fncps.ru; Вострикова Н.Л., д.т.н., n.vostrikova@fncps.ru; Медведевских М.Ю., к.т.н., m.medvedevskih@fncps.ru (ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН).

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1. На нескольких разнородных примерах рассмотрены особенности обработки и интерпретации аналитических данных, объективно характеризующихся высокой степенью неопределенности. В число примеров входят 1) вариации состава проявителей для черно-белых негативных фотоматериалов, 2) вариации условий газохроматографического разделения конкретных органических соединений, 3) вариации токсичности (LC_{50}) гомологов на примере 1-алканолов и 4) выбор операций подготовки проб при определении лекарственных препаратов в плазме крови.

Зенкевич И.Г., д.х.н., профессор, izenkevich@yandex.ru; Никитина Д.А. (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра органической химии, лаборатория газовой хроматографии); Кушакова А.С. (ЗАО «Биокад»).

2. В работе «Идеи А.И. Черкесова в некоторых взаимосвязанных областях аналитической и теоретической химии» раскрыта роль профессора Алексея Ивановича Черкесова (г. Саратов) как провозвестника ряда научных статей А.И. Черкесова и Н.М. Алыкова «Спектрофотометрическое изучение некоторых бисазопроизводных хромотроповой кислоты и их взаимодействия с ионами металлов подгруппы скандия» стимулировала изучение влияния таутомерии на спектральные и аналитические свойства реагентов и их комплексов. Дано (А.Н. Панкратов) квантовохимическое (с явным учётом среды) обоснование протонирования некоторых ароматических аминокислот в водных растворах по β -атому азота азогруппы, которое обуславливает хиноидизацию, обеспечивающую образование аналитических форм с интенсивным аналитическим сигналом. Работы А.И. Черкесова по сульфоталексонам нашли продолжение в обосновании сравнительной устойчивости гетероциклической и открытой цвиттер-ионной форм молекул реагентов (А.Н. Панкратов, А.И. Мустафин). Прогноз свойств атомов, ионов и соединений вновь открываемых химических элементов на основе развития А.И. Черкесовым учения о периодичности даст ключ к выбору и адаптации аналитических методов.

В работе «Теоретический анализ структуры и реакционной способности как инструмент интерпретации и прогнозирования свойств аналитических реагентов и форм» сделан обзор созданного и развиваемого автором научного направления:

Установление связи физико-химических, аналитических и иных свойств, реакционной способности, биологической активности веществ с энергетикой, пространственным и электронным строением, дескрипторами молекул или других структурных единиц, ассоциатов, нанокластеров, реакционных интермедиатов в основном и возбуждённых состояниях на основе углубления представлений об электронных эффектах, электроотрицательности атомных групп, водородной связи, выявления

природы взаимодействий между валентно несвязанными атомами в небольших и/или напряжённых молекулярных системах, в малых и средних квазициклах, выяснения вопроса о дифференциальном участии несвязывающих (неподелённых) электронных пар гетероатомов в реакциях с электрофильными агентами – жёсткими и мягкими кислотами Дж.Н. Льюиса, прогноза возможности формирования и устойчивости ионных ассоциатов, их способности к экстракции, рассмотрения факторов стабилизации ионных ассоциатов (в том числе значимых для аналитической химии) и молекулярных систем с открытой электронной оболочкой, обобщения воззрений на механизмы и регионаправленность реакций (включая окисление и восстановление, нитрозирование, нитрование, азосочетание, галогенирование и др.) на региоселективность реакций гомолитического (радикального) окислительного и восстановительного сочетания (димеризации) веществ различных классов. Изучение влияния среды на свойства и протекание химических процессов. Нахождение количественных соотношений структура – свойство в рядах неорганических, органических, элементоорганических, координационных соединений. Развитие теории строения и действия аналитических реагентов.

Панкратов А.Н., д.х.н., PankratovAN@info.sgu.ru (Саратовский национальный исследовательский государственный университет, кафедра аналитической химии и химической экологии).

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ

1. Разработан комплекс цифровых приложений для осуществления измерения концентрации ряда низкомолекулярных веществ в системах мониторинга состояния биологических тканей, используемых в тканевой инженерии.

Туровский Я.А., д.т.н., к.м.н., зав. лаб. (Воронежский государственный университет, факультет компьютерных наук, лаборатория медицинской кибернетики; Институт проблем управления им. В.А. Трапезникова РАН); Зяблов А.Н., д.х.н., профессор, alex-n-z@yandex.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ СОВЕТА 2022 г.

Всероссийские мероприятия

- 28 февраля –4 марта 2022: **The 13th Winter Symposium on Chemometrics** (в он-лайн формате). Организаторы: Российское хемометрическое общество, Комиссия по хеометрике НСАХ РАН, Химический факультет МГУ .
- Москва, МВЦ «КрокусЭкспо». 19 – 22 апреля 2022 г.: 20-я Международная выставка лабораторного оборудования и химических реактивов «АналитикаЭкспо2022».
- Москва, НМЦ профсоюзов работников АПК, 25 – 30 сентября 2022 г.: **IV Съезд аналитиков России (К Юбилею академика РАН Ю.А. Золотова).**
- Москва, НМЦ профсоюзов работников АПК , 26 сентября 2022 г.: 46-я Годичная сессия НСАХ РАН (в рамках IV Съезда аналитиков России).

The 13th Winter Symposium on Chemometrics

Short courses at WSC-13

Prof. Yulia Monakhova. Independent components analysis (ICA) in practice: tips and tricks

Independent components analysis (ICA) is a probabilistic method, whose goal is to extract underlying component signals and their concentration ratios, that are maximally independent and non-Gaussian, from mixed observed signals. In this short course, theoretical background of ICA algorithms will first be explained. After that, several practical problems of using different ICA approaches (MILCA, SNICA, JADE, RADICAL, FastICA) will be solved in the Matlab environment. The methods will be applied to quantitative and qualitative analysis of non-trivial mixture types as well as to exploratory analysis using spectroscopic techniques (UV-VIS, NMR, IR). Special attention will be paid on the influence of spectra acquisition parameters, spectra preprocessing, decomposition parameters and the interpretation of ICA outcome. Approaches to absolute analyte quantification will be discussed. The differences to common chemometric approaches – PCA and MCR-ALS – will be highlighted.

Prof. Dmitry Kirsanov. Multisensor systems' data processing

Multisensor systems for chemical analysis is a rapidly developing field of research in analytical chemistry. These systems comprise several (typically from 3 to 30) chemical sensors that do not show a sharp selectivity towards a particular substance, but rather have so called cross-sensitivity - a response towards a variety of analytes. In multicomponent samples these multisensor systems produce complex non-resolved analytical signals containing information about several analytes simultaneously. These signals can be effectively treated with chemometric tools to derive qualitative and quantitative information about the samples under study. The lecture will provide the basics of multisensor system for chemical analysis and will demonstrate several examples of multisensor data processing from real experiments using R.

Ivan Krylov. Basics of PARAFAC decomposition in fluorescence excitation-emission spectroscopy

The seminar covers the following topics:

- Theoretical basis for the use of canonical tensor decomposition (PARAFAC) in excitation-emission fluorescence spectroscopy
- Deviations of excitation-emission data from the assumptions of PARAFAC and how to counter them with pre-processing: inner filter effects and the scattering signal
- PARAFAC uniqueness and validation of the model: split-half analysis and jack-knifing
- Performing the PARAFAC analysis of the data using the 'albatross' package in the R programming language

Recommended prerequisites: experience in the R programming language or related environments

Software:

- the R programming language <<https://r-project.org>>
- the "albatross" package <<https://CRAN.R-project.org/package=albatross>>
- RStudio <<https://www.rstudio.com/>> or another graphical interface is not required but may be convenient

Please find details and updates at <https://files.libs.chem.msu.ru/~ivan/WSC-13/>

_____.

20-я Международная выставка лабораторного оборудования и химических реактивов «АналитикаЭкспо2022».

(Москва, МВЦ «КрокусЭкспо», 19 – 22 апреля 2022 г.)

Центральное отделение совета организовало **на выставке 2 научных семинара**

- «Аналитический контроль нефти и нефтепродуктов» (Организатор - комиссия по анализу нефтей и нефтепродуктивов» НСАХ РАН. Ведущие - д.х.н. Т.А. Марютина (ГЕОХИ РАН) и к.х.н. Е.А. Новиков (ООО «Сок-Трайд»);

- «Современные масс-спектрометрические методы для биомедицинских исследований» (Комиссия по аналитической масс-спектрометрии НСАХ РАН. Ведущий – д.ф.-м.н. В.Е. Франкевич).

IV Съезд аналитиков России

(К Юбилею академика РАН Ю.А. Золотова)

(Москва, НМЦ профсоюзов работников АПК, 25 – 30 сентября 2022г.)

«Аналитика». 2022. Том 12 №6

4-й Съезд аналитиков России: итоги и некоторые размышления

Ю. А. Золотов, д.х.н., академик РАН (МГУ им. М.В. Ломоносова),
В. П. Колотов, д.х.н., чл.-корр. РАН (ГЕОХИ РАН),
В. И. Широкова, к.х.н.(ГЕОХИ РАН)

С 25 сентября по 1 октября 2022 года в Москве, в Научно-методическом центре профсоюза работников агропромышленного комплекса состоялся 4-й Съезд аналитиков России. Представительный форум специалистов отрасли проходил при участии Научного совета РАН по аналитической химии, Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Ассоциации аналитических центров (ААЦ «Аналитика»), Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН. Президент съезда - д.х.н., академик РАН Ю. А. Золотов, сопредседатели Оргкомитета - В. П. Колотов, д.х.н., чл.-корр. РАН, Г. И. Цизин д.х.н., О. А. Шпигун, д. х. н., чл.-корр. РАН.

Третий и второй съезды состоялись там же в 2017 и 2013 годах, а первый

форум прошел в 2010 году в подмосковном пансионате «Клязьма». Организаторы прошлых съездов придерживались главной концепции, которая заключалась в объединении в одном мероприятии исследователей из научных организаций, преподавателей вузов, а также аналитиков из прикладного сектора - заводских лабораторий, государственных контролирующих служб и других органов (например, Росаккредитации). Оргкомитет 4-го съезда также стремился соблюсти заявленный принцип, хотя последствия пандемии и другие факторы не позволили реализовать эту идею в должной степени.

Вся работа по организации съезда традиционно проходила в электронном формате, включая прием и обработку тезисов, формирование структуры и программы заседаний, подготовку сборника тезисов. Это единственное мероприятие Научного совета РАН по аналитической химии, которое для подготовки и проведения использует современные электронные средства. Решено не проводить заседаний и докладов в удаленном режиме, поскольку напряжение предыдущих лет пандемии ослабло и ожидался всплеск интереса к традиционному формату конференций. Это ожидание оправдалось: съезд привлек большое число участников: на сайте съезда зарегистрировалось 492 человека, из них оплатили взнос и получили статус участника 413 персон.

Средний возраст участников составил 42 года, при равном соотношении мужчин и женщин. На рис. 1 приведена возрастная диаграмма участников съезда, для сравнения даны аналогичные сведения по съезду 2017 года. Видно, что диаграммы примерно соответствуют друг другу. Заметна доля молодых участников (20-30 лет), не так драматично стал выглядеть провал числа участников среднего возраста (40-50 лет), несколько уменьшилась доля участников старшего возраста. Другими словами, в этом аспекте видны позитивные тенденции.

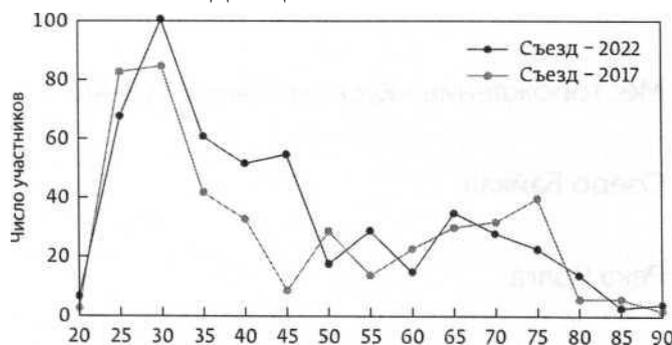


Рис. 1. Возрастная диаграмма съездов 2017 и 2022 годов



*Открытие съезда. Приветственное слово
президента съезда академика Ю.А. Золотова*

Стендовая сессия

В научную программу съезда вошли отдельные мероприятия:

- конференция «Аналитика России»;
- конференция по рентгеновским методам анализа;
- конференция «Хроматография: теория и аналитическое применение»;
- конференция «Экоаналитика»;
- конференция «Нефть и нефтепродукты как объекты аналитического контроля и научных исследований»;
- симпозиум по преподаванию аналитической химии и подготовке кадров высшей квалификации;
- симпозиум по аналитическому приборостроению;
- симпозиум «Актуальные вопросы качества химического анализа и аккредитации лабораторий».

Съезд был посвящен юбилею академика Ю. А. Золотова.

Во время работы съезда проведена 46-я годовичная сессия Научного совета РАН по аналитической химии, а также организованы круглые столы, выставки приборов, выставки и продажа книг, культурная программа.

Для каждого мероприятия были сформированы свои программы и отобраны наиболее интересные ключевые и устные доклады. Всего было подано 529 заявок на устные и стендовые доклады. Для устных выступлений было отобрано 197 докладов. Из-за ограничений по времени некоторые из заявленных устных сообщений были переведены в стендовые сессии. На трех стендовых сессиях было реально представлено более 260 докладов.

На рис. 2 приведена диаграмма, с помощью которой можно получить представление о возрастном составе участников, чьи доклады были отобраны для устных сообщений. Как видно из рис. 2., никакой дискриминации по возрастному принципу при формировании устных сессий не наблюдается,

скорее наоборот. Имеется некоторый всплеск устных докладчиков в возрасте 50-65 лет, что вполне объяснимо. Кандидаты (78 чел.) и доктора наук (56 чел.) составили основную базу докладчиков устных сессий. Заметна и роль молодежи без степени (42 чел.). Устные доклады представили участники съезда из 30 городов России. Доминировали москвичи (76 чел.). Участники из других городов были в явном меньшинстве: Санкт-Петербург -19. Екатеринбург- 12, Новосибирск - 8. Иркутск - 7, Уфа - 5, Казань, Архангельск, Воронеж, Саратов. Сургут-по 4. а другие 18 городов по 1-3 человека.

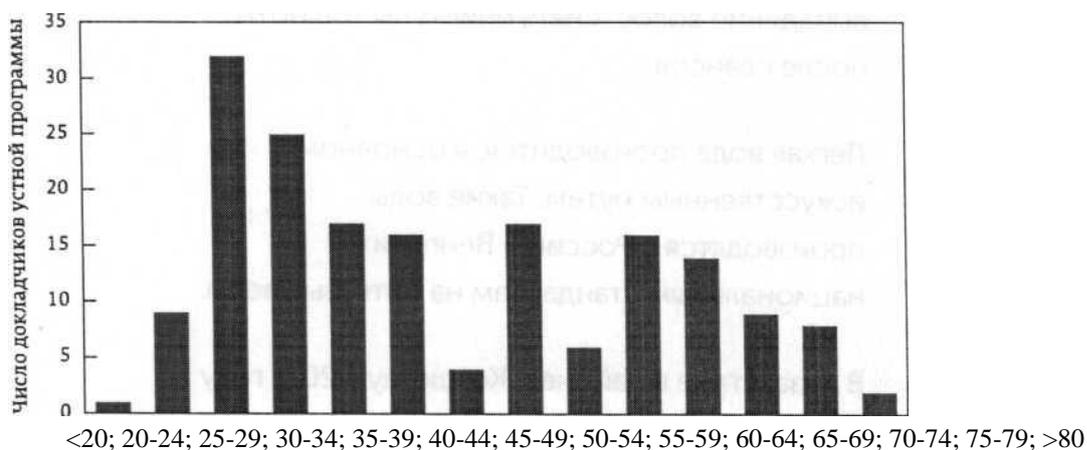


Рис. 2. Возрастная диаграмма докладчиков устной программы

Из-за большого числа участников из Москвы и удобной транспортной доступности места проведения съезда наблюдалась заметная ротация участников. Люди приезжали на свой доклад, в лучшем случае слушали то, что их очень интересовало, и уезжали. Это снижало масштаб обмена информацией, возможность завязывать контакты и отсюда значимость всего мероприятия также казалась меньше ожидаемой. Организаторы пришли к выводу, что следующий съезд желательно проводить в географически более изолированном месте, чтобы у участников не было соблазна покинуть его до окончания мероприятий. Надо сказать, и в этот раз предполагалось выбрать достаточно изолированную локацию, но в силу ограниченных финансовых ресурсов это сделать не удалось.

По масштабам съезд значительно превосходил тематические конференции, которые проводит Научный совет РАН по аналитической химии. Охват многих направлений и проведение отдельных симпозиумов и конференций, с одной стороны, разнообразили съезд, а с другой - потребовали формирования логически законченных программ каждого мероприятия. В результате возникли проблемы при формировании общей

программы из-за тематических пересечений мероприятий. Поэтому в будущем имеет смысл отказаться от внедрения в канву съезда тематических мероприятий, проводить съезд как консолидированное научное мероприятие, которое просто подразделяется на тематические сессии.

В 2022 году исполнилось 150 лет со дня рождения создателя хроматографии М. С. Цвета. Этому юбилею была посвящена конференция «Хроматография: теория и практическое применение», на которой сделано 20 устных и представлено 75 стендовых докладов. Кроме того, хроматографии были посвящены два пленарных доклада. Научные советы РАН по аналитической и физической химии провели совместный конкурс научных работ молодых ученых по аналитической хроматографии и физикохимии ионообменных и сорбционных процессов. По итогам конкурса на съезде отмечены победители (подробнее см. АНАЛИТИКА. 2022; 12(5): 332-335).

Проведено несколько заседаний, посвященных масс-спектрометрии. Л. Н. Галль сделала пленарный доклад «О 65-летней истории разработки российских масс-спектрометров» (по материалам лекции, которую Лидия Николаевна прочитала при вручении ей Золотой медали им. Томсона,



Пленарный доклад Л. Н. Галль

главной награды Международного масс-спектрометрического сообщества за выдающиеся достижения в области масс-спектрометрии). Активно и интересно прошли заседания по электрохимическим методам анализа; в 2022 году исполнилось 100 лет полярографии, положившей начало различным вариантам вольтамперометрии. Успешным был и симпозиум «Актуальные вопросы качества химического анализа и аккредитации лабораторий». Доклады вызвали активную дискуссию и разнообразные комментарии. После обзорного доклада о проблемах и международных тенденциях в обеспечении качества аналитического контроля в устных докладах были отражены вопросы развития российской службы стандартных образцов и

метрологической прослеживаемости результатов химического анализа.

Что касается симпозиума по преподаванию, то приведем мнение председателя симпозиума Т. Н. Шеховцовой: «Такой формат его проведения - в рамках съезда, а не профильной узкой конференции, представляется самым удачным. В настоящее время ситуация в сфере высшего образования настолько нестабильна, переменчива, требует от руководителей кафедр такого напряжения сил, нервов, временных затрат, что более частые обсуждения насущных проблем будут вносить только излишнее раздражение и недовольство. В этом году с большим трудом удалось уговорить наиболее активных заведующих кафедрами выступить с докладами. Зато они были не «отчетными», а проблемными, содержали обсуждение новых форм работы со студентами (дистанционных), возникновение которых было обусловлено форс-мажорными (пандемийными) обстоятельствами. Но, как это часто бывает, хотя возникли они по необходимости, но могут быть и будут востребованы в дальнейшем для совершенствования учебного процесса во всех университетах. Было принято решение об организации общего чата в Telegram заинтересованного педагогического сообщества для обсуждения актуальных вопросов».



Открытие съезда, информация от оргкомитета (В. И. Широкова)





Фотостенды и выставка книг Ю.А. Золотова



Выступление Ю.М. Батурина

Впервые в рамках съезда была организована конференция «Нефть и нефтепродукты как объекты анализа». На закрытии съезда И. И. Занозина (АО «СвНИИ НП») отметила важность этого мероприятия и необходимость продолжения такой практики и в дальнейшем. Участники съезда отметили успех Годичной сессии Научного совета РАН по аналитической химии; в частности, полезным было обсуждение отечественных журналов по аналитической химии.

Для участников съезда были организованы встречи с Ю.А. Золотовым и Ю. М. Батуриным, д.ю.н., чл.-корр. РАН, ученым, политиком, бывшим директором Института истории естествознания и техники РАН, председателем Союза фотохудожников России, - затянулась до полуночи.

Съезд, как уже говорилось, был посвящен наступающему юбилею академика Ю. А. Золотова. В фойе были размещены фотостенды и выставка книг юбиляра, а 28-го сентября состоялась встреча Ю.А. Золотова с участниками съезда, на которой Юрий Александрович рассказал о своей работе и жизни и ответил на многочисленные вопросы.

Участники съезда познакомились с книжными новинками. В выставке и продаже литературы участвовали издательства «Профессия», «Бином», «ТЕХНОСФЕРА», «Физматлит», «Лаборатория знаний».

Файл электронной версии сборника тезисов докладов, представленных на съезде, доступен на сайте съезда:

<http://analystscongress.ru/iv/default.aspx>.

Оргкомитет выражает глубокую благодарность спонсорам, поддержавшим проведение съезда.

По мнению участников, съезд оставил хорошее впечатление. Восстановлены и налажены научные контакты. Возобновилось очное общение, намечены новые направления сотрудничества.

ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 77, № 10, с. 1–2

К ЮБИЛЕЮ ЮРИЯ АЛЕКСАНДРОВИЧА ЗОЛотоВА

DOI: 10.31857/S004445022210019X



4 октября 2022 г. исполняется 90 лет со дня рождения Юрия Александровича Золотова, академика Российской академии наук, доктора химических наук, профессора. В настоящее время Юрий Александрович – главный научный сотрудник кафедры аналитической химии МГУ им. М.В. Ломоносова, главный научный сотрудник Института общей и

неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, член бюро Отделения химии и наук о материалах РАН, председатель Научного совета РАН по аналитической химии, президент ассоциации “Экоаналитика”, вице-президент РХО им. Д.И. Менделеева (в 1991–1995 гг. – президент), член ряда научных советов и комиссий РАН. В 2001–2002 гг. исполнял обязанности академика-секретаря Отделения физико-химии и технологии неорганических материалов РАН, члена Президиума РАН. Был председателем совета по химии Российского фонда фундаментальных исследований. По многу лет работал в ряде международных научных организаций – Международном союзе теоретической и прикладной химии, Федерации европейских химических обществ. Он входил и входит в состав редколлегий и редсоветов ряда российских и международных журналов. На протяжении 60 лет Ю.А. Золотов работает в “Журнале аналитической химии”, а с 1988 по 2021 г. руководил журналом в качестве главного редактора.

Ю.А. Золотов окончил химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова (1955), аспирантуру Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР (1958). Работал в том же институте до 1989 г. младшим и старшим научным сотрудником, заведующим лабораторией, заместителем директора по научной работе. В 1989–1999 гг. – директор ИОНХ РАН, затем там же – заведующий лабораторией. Параллельно с 1978 г. является профессором химического факультета МГУ, а с 1989 г. по 2019 г. заведовал кафедрой аналитической химии.

Ю.А. Золотов – выдающийся ученый в области аналитической химии, лидер этого направления в стране. Области его научных интересов – аналитическая химия нептуния, жидкостная экстракция, концентрирование микроколичеств веществ, гибридные методы анализа, тест-методы, аналитическая химия платиновых металлов, общие вопросы аналитической химии.

В 1960–1980 гг. входил в группу ведущих мировых ученых в области экстракции. Он обосновал гидратно-сольватный механизм экстракции; показал, что в органическую фазу могут переходить комплексные формы металлов, в водной фазе практически отсутствующие. Дал объяснение со-экстракции одного элемента с другим; предсказал, обнаружил и объяснил явление подавления экстракции одного элемента другим (открытие № 113); развил теорию взаимного влияния элементов при экстракции. Показал роль

молекул воды во внутренней координационной сфере хелатов: наличие или отсутствие такой воды определяет выбор органического растворителя при экстракции; сформулировал понятие о “координационно насыщенных” и “координационно ненасыщенных” хелатах; провел серию исследований по синергетическим эффектам при экстракции хелатов; показал, что в зависимости от соотношения координационного числа и степени окисления иона металла могут образовываться нейтральные, “катионные” и “анионные” хел-ты, которые при экстракции ведут себя по-разному, и указал способы экстракции “заряженных” хелатов; предложил ряд новых экстрагентов. Вместе с сотрудниками разработал большое число экстракционных методов разделения сложных смесей веществ, в том числе для целей радиохимии и гидрометаллургии.

Ю.А. Золотов развил общую методологию концентрирования микрокомпонентов и предложил новые методы концентрирования, в том числе при анализе высокочистых веществ. Совместно с сотрудниками предложил много методик сорбционного концентрирования элементов и органических соединений, в том числе с использованием новых высокоэффективных сорбентов для концентрирования в динамических условиях. Ввел понятие о гибридных методах анализа, разработал серию таких методов. Под его руководством найдены условия сорбции полициклических ароматических углеводородов, фенолов, катионных и анионных ПАВ, ионных ассоциатов катионных и анионных красителей, ионов металлов, анионов; предложены физико-химические модели сорбции, развиваются работы по иммобилизации органических реагентов на ксерогелях на основе оксидов кремния, по теории действия и применению органических реагентов на органические вещества.

На рубеже 1970–1980 гг. Ю.А. Золотов развернул в стране работы по ионной хроматографии; цикл совместных работ привел к созданию и серийному выпуску ионных хроматографов; были существенно снижены пределы обнаружения ионной хроматографии, разработано много ионохроматографических методик. Организовал первые в стране исследования по проточно-инжекционному анализу; в результате созданы потоко-распределительные системы для определения веществ, основанные на проведении онлайн сорбционного разделения и концентрирования.

Под руководством Ю.А. Золотова выполнены работы по аналитической химии благородных металлов, актинидов, прикладные

работы по анализу высокочистых веществ, ряда природных и промышленных объектов, объектов окружающей среды. Дал импульс работам по тест-методам; под его руководством разработан комплекс тестов для анализа объектов окружающей среды, пищевых продуктов, медицинских и других объектов. Многие публикации Ю.А. Золотова посвящены общим вопросам аналитической химии – методологическим проблемам, терминологии, истории, перспективам развития, популяризации, преподаванию и решению научно-организационных вопросов.

Ю.А. Золотов – автор более тысячи научных публикаций, более 30 патентов. В числе публикаций более 50 книг – монографий, справочников, учебных пособий; книги изданы на русском, английском, немецком, японском и румынском языках. По его инициативе и под его редакцией подготовлен учебник по аналитической химии для университетов, вышедший четырьмя изданиями. Юрий Александрович внес вклад в изучение истории аналитической химии и популяризацию этой науки. Вел и ведет большую научно-организационную и общественную работу.

Академик Ю.А. Золотов является почетным доктором Киевского национального и Башкирского государственного университетов, почетным профессором Кубанского государственного университета, заслуженным профессором МГУ им. М.В. Ломоносова. Он был избран иностранным членом Японского общества аналитической химии и Королевского общества наук и искусств в Гётеборге (Швеция). Ю.А. Золотов – лауреат Государственных премий СССР (1972), РСФСР (1991) и РФ (2000), лауреат премий Совета Министров СССР (1985) и Правительства РФ (2008), лауреат Демидовской премии. Награжден орденами Трудового Красного Знамени, Знак Почета, Дружбы, Александра Невского, Золотыми медалями им. Д.И. Менделеева и им. Н.С. Курнакова РАН, премиями РАН им. Л.А. Чугаева, В.Г. Хлопина и В.А. Коптюга, премией РАН за лучшие работы по популяризации науки, медалями им. Эмиха (Австрия), Пуркинье (Чехословакия), Исибаси (Япония), Хансона (Международный комитет по экстракционной химии и технологии), Хануша (Чехия), призом журнала *Talanta*.

В день девяностолетия редколлегия “Журнала аналитической химии”, коллеги по работе, многочисленные ученики поздравляют дорогого Юрия Александровича, желают ему здоровья и благополучия на долгие

годы, исполнения творческих задумок и планов, опережающего развития аналитической химии в России.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2022, том 48, № 10, с. 579–581

**ЮБИЛЕЙ АКАДЕМИКА Ю.А. ЗОЛотова
(К 90-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)**

DOI: 10.31857/S0132344X22100024

4 октября 2022 г. исполняется 90 лет со дня рождения академика Юрия Александровича Золотова. Ю.А. Золотов родился в 1932 г. в Московской области. С раннего детства он привык много и добросовестно трудиться. После окончания средней школы с золотой медалью в 1950 г. он поступил на химический факультет Московского государственного университета и со второго курса, придя на кафедру, возглавляемую химиком-аналитиком И.П. Алимариным, навсегда связал свою жизнь с аналитической химией.



В 1959 г. Юрий Александрович защитил диссертацию на соискание степени кандидата наук, а через непродолжительное время – докторскую диссертацию (1966). Эта диссертация была посвящена теоретическим основам экстракции внутрикомплексных соединений и комплексных металлалогенидных кислот. Завершив обучение в аспирантуре, Ю.А. Золотов начал работать в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР, где впоследствии стал заместителем директора; с 1989 по 1999 г. он был директором Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, сотрудником которого является и в настоящее время. Это был самый сложный и тяжелый период в жизни и института, и Академии наук, когда науке в нашей стране фактически приходилось выживать. Юрий Александрович способствовал возрождению аналитического направления в ИОНХ РАН, заведя лабораторией аналитической химии платиновых металлов (впоследствии – лаборатория проблем аналитической химии), им была создана лаборатория химического анализа.

Получив эстафету от академика И.П. Алимарина, патриарха отечественных химиков-аналитиков, Ю.А. Золотов сам стал таким патриархом. 30 лет он заведовал кафедрой аналитической химии МГУ, одновременно являясь главным редактором “Журнала аналитической химии”. Юрия Александровича называют главным аналитиком страны. И действительно, он успешно руководит развитием аналитической химии как науки в стране, благодаря, в том числе, деятельности Научного совета РАН по аналитической химии, председателем которого является с 1988 г. В 1991–1995 гг. Ю.А. Золотов был первым президентом Российского химического общества им. Д.И. Менделеева (РХО). Он хорошо знает людей, работающих в этой сфере. Его решения и инициативы обдуманы, взвешены, рациональны. Этому помогают его широкий кругозор, глубокие знания, жизненный опыт. Юрий Александрович продолжает активную работу в редколлегиях журналов “Координационная химия”, “Заводская лаборатория”, Российского химического журнала, “Mendeleev Communications”, ряда иностранных периодических изданий. Под редакцией Ю.А. Золотова подготовлено и выпущено несколько изданий учебника “Основы аналитической химии”, задачника и практического руководства – базовых книг для студентов-химиков.

Область научных интересов Юрия Александровича весьма обширна: помимо теории экстракционных методов, он стоял у истоков развития ионной хроматографии в СССР, других методов концентрирования

микроэлементов. Начиная с 1978 г., группой сотрудников под руководством Ю.А. Золотова предложены макроциклические экстрагенты для экстракции ионов металлов, описан механизм комплексообразования по типу “гость-хозяин”, разработан ряд новых экстрагентов – ионных жидкостей. Следует назвать и сор-ционные методы концентрирования микрокомпонентов, основанные на механизме хемосорбции, комплексообразования; использование комплексообразующих золь-гель материалов в химическом анализе, варианты гибридных сорбционно-спектрометрических методов определения. Много сделано Ю.А. Золотовым для развития химических тест-методов, применения новых типов сенсоров. Эти направления нашли дальнейшее развитие в работах его многочисленных учеников – кандидатов и докторов наук, которые успешно развивают его идеи и начинания.

Работая в академических институтах, Юрий Александрович руководил исследованиями по аналитической химии урана и других актинидов, благородных металлов, по анализу техногенных объектов и объектов окружающей среды, являлся председателем оргкомитетов или участвовал в организации Черняевских совещаний по химии, анализу и технологии платиновых металлов, съездов аналитиков России, Менделеевских съездов и других крупных конференций и мероприятий, проводимых АН СССР, а затем РАН. Им проведен цикл работ по непрерывному проточному и проточно-инжекционному анализу и динамическому сорбционному концентрированию. Нельзя не отметить значительный вклад Ю.А. Золотова в историю, методологию, преподавание и популяризацию химической науки и особенно – химического анализа.

Хотелось бы обратить внимание на большое количество книг, написанных и подготовленных юбиляром, в их числе научные монографии, учебники, научно-популярные и даже художественные книги – этому увлечению Юрий Александрович верен всю жизнь. Среди наиболее значимых монографий – “Экстракция внутрикислотных соединений” (1968), “Экстракционное концентрирование” (соавтор – Н.М. Кузьмин, 1971), “Экстракция галогенидных комплексов металлов” (соавторы – Б.З. Иофа и Л.К. Чучалин, 1973), “Концентрирование микроэлементов” (соавтор – Н.М. Кузьмин, 1982), “Ионная хроматография и ее применение в анализе вод” (соавтор – О.А. Шпи-гун, 1991), “Макроциклические соединения в аналитической химии” (авторский коллектив, 1993), “Химические тест-

методы анализа” (соавторы – В.М. Иванов и В.Г. Амелин, 2002), “Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе” (соавторы – Г.И. Цизин, С.Г. Дмитриенко, Е.И. Моросанова, 2007), “Микрофлюидные системы для химического анализа” (соавторы – А.А. Евстапов, М.Н. Сляднев, М.А. Проскурнин, 2011) и др. Многие из этих книг были переведены на иностранные языки и вышли за рубежом. Уже упоминались классический университетский учебник “Основы аналитической химии”, сборник задач и вопросов и практическое руководство, которые выдержали несколько дополненных и переработанных изданий (1996–2020). Ряд книг Ю.А. Золотова посвящен вопросам развития и современного состояния аналитической химии, вкладу химиков-аналитиков в науку. Это “Очерки аналитической химии” (1977), “Аналитическая химия: проблемы и достижения” (1992), “История и методология аналитической химии” (соавтор – В.И. Вершинин, 2007), “Очерки российской аналитической химии” (соавтор – В.К. Карандашев, 2012), “Химический анализ: на пути к совершенству. Кафедра аналитической химии Московского университета” (автор и составитель, 2015), “Очерки истории аналитической химии” (2018), “Объединение химиков в Академии наук” (только что вышла в “Книжной серии ИОНХ РАН”, 2021). Многие издания направлены на популяризацию аналитической химии и химической науки в целом: “Наука. Время. Люди” (1996), “О химическом анализе и о том, что вокруг него” (2004), “Кто будет развивать российскую аналитическую химию” (2018), “Самая востребованная химия” (2020) и др. Наконец, нельзя не назвать книги с путевыми заметками, воспоминаниями, размышлениями, рассказами, эссе – все то, что Юрий Александрович скромно называет английским термином “writing” и что можно отнести к публицистике и художественной литературе: “Семь американских тетрадей” (1989), “Записки научного работника. Академия, университет и многое другое” (2015), “До, после и вместо науки” (2018), “Путешествие по миру для встреч с коллегами” (2016) и др. Около 60 книг подготовлено Ю.А. Золотовым как автором, главным редактором или составителем.

Юрий Александрович всегда очень живо и заинтересованно общается с собеседниками любого уровня, будь это коллеги-академики, сотрудники и преподаватели или аспиранты и студенты, даже младших курсов. Принимая участие в работе ежегодных конференций молодых ученых и студентов, проводимых МГУ, ИОНХ РАН и другими организациями, он всегда с

интересом обсуждает с начинающими авторами их доклады.



Ю.А. Золотов на Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов".

Многолетняя плодотворная работа Ю.А. Золотова по достоинству оценена Государственными премиями СССР (1972), РСФСР (1991) и Российской Федерации (2000), премиями Совета министров СССР (1985), Правительства РФ (2008); орденами Трудового Красного знамени и “Знак почета”, орденом Александра Невского – “За большой вклад в развитие науки и многолетнюю добросовестную работу” (2020); несколькими премиями и медалями РАН, международными и зарубежными наградами (Австрии, Японии, Чехии). Ю.А. Золотов – Заслуженный профессор МГУ, почетный доктор Киевского и Кубанского университетов, почетный иностранный член Королевского общества наук и искусств (Швеция), Японского и Румынского обществ аналитической химии.

В день 90-летия желаем Юрию Александровичу Золотову здоровья, благополучия, новых интересных научных тем и исполнения творческих планов!

А.В. Иванов, И.Н. Киселева

46-я Годичная сессия НСАХ РАН

46-я Годичная сессия совета состоялась 26 сентября 2022 г. в рамках IV Съезда аналитиков России (25 – 30 сентября 2022 г., Москва), Программа сессии включила вступительное слово председателя совета академика РАН Ю.А. Золотова¹, вручение премий совета за 2021 г., доклад д.х.н., профессора О.Б. Рудакова о научных итогах 2021 г., сообщение ученого секретаря совета, к.х.н. И.Н. Киселевой о научно-организационной работе совета в 2021 – 2022 гг. и планах на 2023 – 2024 гг., отчет о работе Центрального отделения совета (председатель Г.И. Цизин), отчет о работе комиссии по хемометрике (председатель Д.О. Кирсанов), а также обсуждение состояния российских журналов аналитического профиля.

Премии совета за 2021. В номинации «За существенный вклад в развитие аналитической химии» премия была вручена д.х.н., профессору Вячеславу Исааковичу Вершинину (Омский государственный университет), награжденному за значительный вклад в решение проблем, связанных с использованием интегральных показателей в аналитической химии и активную работу в Научном совете РАН по аналитической химии. Молодежная премия совета вручена к.х.н., с.н.с. М.С. Ермолину и к.х.н., н.с. А.И. Иванееву (ГЕОХИ РАН) «За разработку комплексного подхода к выделению и анализу наночастиц окружающей среды». Премии м.н.с. А.С. Ужель (МГУ им. М.В. Ломоносова) «За разработку новых подходов к формированию ковалентно привитых функциональных слоев анионообменников с различной структурой» и м.н.с. С.А. Бабину и инженеру-электронику А.А. Дзюбе (Институт автоматики и электрометрии СО РАН (Новосибирск) «За создание новых спектрометров для метода сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектроскопии» в связи с отсутствием лауреатов были переданы коллегам из МГУ и СО РАН для передачи лауреатам.

¹ Печатается отдельно.



Д.х.н. Е.В. Шабанова передает диплом лауреату молодежной премии совета за 2021 г. А.А. Дзюбе на заседании Ученого совета ИАиЭ СО РАН

Научные итоги 2021 г. О.Б. Рудаков в докладе «Основные достижения и тенденции развития аналитической химии в России на основе материалов отчета НСАХ РАН за 2021 г.» сообщил, что в совет поступило 180 аннотаций работ по 29 направлениям аналитической химии примерно от 40 % членов совета из 28 городов России. По числу представленных работ лидируют аналитики из Москвы, и по убыванию – из Воронежа, Саратова, Краснодар, Екатеринбурга, Санкт-Петербурга, Казани. По числу присланных работ лидирующими направлениями исследований в России являются методы разделения и концентрирования, хроматографические методы, масс-спектрометрия, хемометрика, химические сенсоры (без электрохимических), биохимические методы, наноаналитика. Докладчик отметил, что мало представлено работ по созданию приборов и установок, мало информации о практических внедрениях разработанных методик, нет работ по определению микро- и нанопластика в окружающей среде и продукции. По его мнению, снижается число и качество отечественных монографий в области. Было высказано пожелание включать в отчет информацию о грантах. Дискуссию вызвало пожелание докладчика размещать в РИНЦ наиболее значимые разработки, диссертации и книги.

Научно-организационная деятельность совета. В своем сообщении И.Н. Киселева перечислила мероприятия, организованные советом в 2021 г. – участие в научной программе 10-ой Международной выставки «АналитикаЭкспо 2021» (Москва, 13 – 16 апреля 2021 г.) с двумя семинарами – «Аналитические методы подтверждения эффективности и безопасности фармацевтических препаратов» (ведущий д.х.н. Г. Б. Голубицкий) и "Определение лекарственных веществ в медицинских объектах" (ведущий д.х.н. А. И. Ревельский); проведение Сибирским отделением совета XI Научной конференции и школы молодых ученых «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», посвященной 100-летию со дня рождения И. Г.Юделевича (Новосибирск, 16 – 20 августа); организация и проведение Комиссией по разделению и концентрированию совета совместно с Кубанским государственным университетом VI Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии»(Краснодар, пансионат Орбита, 26 сентября – 2 октября). В рамках этой конференции прошла 45-я Годичная сессия совета. В 2022 г. Комиссия по хеометрике провела с 28 февраля по 4 марта Зимний симпозиум по хеометрике в on-line формате, Центральное отделение совета организовало два семинара на 20-ой Международной выставке «АналитикаЭкспо 2022» (Москва, 19 – 22 апреля) – «Современные масс-спектрометрические методы для биомедицинских исследований» (ведущий – В.Е. Франкевич, Сколково) и «Аналитический контроль нефти и нефтепродуктов» (ведущие д.х.н. Т.А. Марютина (ГЕОХИ РАН) и к.х.н. Е.А. Новиков (РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина). В план мероприятий 2023 г. включена IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии (Краснодар, пансионат Орбита, 24 – 30 сентября), подготовкой которой занимается Комиссия по спектроскопическим методам анализа и Кубанский государственный университет. В 2024 г. Комиссия по электрохимическим методам анализа планирует провести XI Всероссийскую конференцию по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2024» (Екатеринбург, май-июнь 2024 г.).

Работа Центрального отделения совета. Д.х.н., профессор Г.И. Цизин перечислил вошедшие в состав отделения регионы: Москва и Московская обл., Тульская, Тверская, Смоленская, Владимирская, Ярославская, Ивановская, Костромская, Калужская и Рязанская области. К работе в отделении были привлечены, помимо московских аналитиков, специалисты из Владимирского и Ивановского химико-технологических

университетов, а также из Военной академии радиационно-химической защиты в Костроме. Помимо участия членов отделения в плановых мероприятиях совета, Центральное отделение инициировало возобновление работы Московского семинара по аналитической химии, сопредседателями которого являются А.В. Иванов (ИОНХ РАН), И.А. Родин (МГУ) и П.С. Федотов (ГЕОХИ РАН), ученый секретарь Е.А. Захарченко (ГЕОХИ РАН). Предполагается проведение семинаров на площадках ГЕОХИ РАН, ИОНХ РАН и МГУ им. М.В. Ломоносова. Г.И. Цизин является главным организатором научных семинаров на выставках «АналитикаЭкспо». Были представлены программы этих семинаров с 2018 г по настоящее время.

Работа Комиссии по хемометрике. Д.х.н., профессор Д.О. Кирсанов представил состав комиссии, рассказал о прошедшем с 28 февраля по 4 марта 2022 г. в on-line режиме Зимнем симпозиуме по хемометрике, собравшем 50 участников. В программе симпозиума были 44 доклада, в том числе 6 приглашенных пленарных, 13 флэш-презентаций для молодых ученых. Из лучших работ сформирован специальный выпуск *Journal of Chemometrics*. Комиссия организовала и провела на выставке «АналитикаЭкспо 2022» 19 апреля 2022 г. конференцию «Химические сенсоры: разработка и применение». В 12 устных докладах были представлены сенсоры для анализа химического состава газов и жидкостей, мультисенсорные системы, применение в промышленности, обработка данных.

Состояние российских журналов аналитического профиля. В обсуждении состояния российских журналов аналитического профиля приняли участие д.х.н. М.К. Беклемишев – зам. главного редактора Журнала аналитической химии; д.х.н. З.А. Темердашев – член редколлегии журнала «Аналитика и контроль», член-корр. РАН О.А. Шпигун - член редколлегии журнала «Заводская лаборатория. Диагностика материалов», к.х.н. Р.С. Борисов - член редколлегии журнала «Масс-спектрометрия», д.х.н. О.Б. Рудаков – зам. главного редактора журнала «Сорбционные и хроматографические процессы», и д.х.н. В.Б. Барановская – главный редактор журнала «Аналитика». Все названные журналы зарегистрированы в системе eLibrary, индексируются в РИНЦ, входят в перечень журналов, рекомендованных ВАК.

М.К. Беклемишев сообщил, что с июня 2021 г. бюро ОХНМ утвердило новый состав редколлегии *Журнала аналитической химии*, академик РАН Ю.А. Золотов – почетный главный редактор журнала, член-корр. РАН В.П. Колотов – главный редактор, редколлегия расширена до 24 человек. Импакт-

фактор журнала в 2021 г. – 1, 237. В год в редакцию поступает более 300 статей, около 100 от российских авторов, остальные из-за рубежа. Длительность публикаций – от 7 до 12 месяцев. В 2022 г. было организовано 8 спецвыпусков, посвященных химическим сенсорам, анализу биомедицинских объектов, развитию аналитической химии в Казани и Саратове, юбилею академика РАН Ю.А. Золотова. Представленные сведения говорят об устойчивом состоянии журнала и его достаточно большой популярности в России и мире.

О бедственном положении журнала «Аналитика и контроль» от имени его главного редактора А.А. Пупышева рассказал З.А. Темердашев. Журнал издается регулярно с осени 1997 г. по четыре номера в год на русском и английском языках. Учредитель и издатель журнала с 2012 г. – УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина.² Журнал имеет большой авторитет среди аналитиков страны. Его финансирование до 2020 г. осуществлялось из программы 5-100-2020 – правительственной субсидии, выделенной ведущим университетам России, в том числе и УрФУ, на мероприятия по повышению международной конкурентоспособности вузов. С 2020 г. действие программы и, соответственно, финансирование журнала прекратилось. А.А. Пупышев, прикладывавший огромные усилия для поддержания деятельности журнала, объявил, что из-за отсутствия официального финансирования дальнейшее издание журнала невозможно и он вынужден снять с себя полномочия главного редактора .

В обсуждении проблемы с журналом «Аналитика и контроль» выступили Ю.А. Золотов, И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова (ИГХ СО РАН, Иркутск), Козицына А.Н.(УрФУ). А.Н. Козицыной была передана просьба довести до сведения руководства УрФУ мнение аналитического сообщества о желательности восстановления финансирования журнала По результатам этого обсуждения Ю.А. Золотов направил письмо ректору УрФУ В.А. Кокшарову с просьбой поддержать журнал «Аналитика и контроль», «который стал важным источником информации для широкого круга специалистов. За 25-летний период своего существования журнал стал одним из ключевых изданий среди российских журналов аналитического профиля. По показателям цитируемости он занимает среди этих журналов устойчивое

² История возникновения и функционирования журнала представлена в статье А.А. Пупышева «Журналу «Аналитика и контроль» - 25 лет.» (Аналитика и контроль. 2021. Т. 25, № 3. С. 358-362).

второе место, пользуется большим уважением аналитического сообщества, входит в рецензируемые профильные научные издания, индексируемые Scopus».

Журнал «Заводская лаборатория. Диагностика материалов», учрежденный в 1932 г., представлен в базах данных CAS (pt), GeoRef основной; CAS (core), EBSCO, Springer, SCOPUS (с 2021 г.). Импакт-фактор РИНЦ (2020) – 0.428. Англоязычная версия («Inorganic materials») представлена выборочно переведенными статьями. Периодичность – 12 выпусков в год, срок рассмотрения статей – 3 – 5 месяцев. Главный редактор – член-корр. РАН Махутов Николай Андреевич (Институт машиностроения РАН). Редакционная коллегия – 20 человек. В журнале три секции: – анализ вещества (председатель член-корр. РАН О.А. Шпигун); – исследование структуры и свойств (председатель д.т.н. Ю.Г. Матвиенко); – математические методы исследования (председатель – член-корр. РАН Д.А. Новиков). Журнал работает на базе Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

Журнал «Масс-спектрометрия» учрежден Всероссийским масс-спектрометрическим обществом в 2004 г. Переводится на английский язык. Представлен в WOS-1,069, Scopus. РИНЦ – 0,583. Число научных публикаций – от 30 до 60 в год. Финансирование осуществляется из рекламных материалов на обложке, подписки, прямого финансирования со стороны ВМСО.

Журнал «Сорбционные и хроматографические процессы» основан в 2000 г., является преемником сборников статей «Теория и практика сорбционных процессов», выходявших с 1966 по 1999 гг. Главный редактор – д.х.н. В.Ф. Селеменев, в редакционной коллегии 29 человек. Журнал индексируется в базах данных CA, SCOPUS (с 2020 г.), Scimago Journal & Country Rank с индексом за 2021 г. 0,15, RSCI- 0,594. Срок выхода статьи– 2-3 месяца. За 2021 г. опубликовано 98 статей. К каждой статье приводится расширенная аннотация на английском языке. Тематики подаваемых в журнал статей за последние годы – применение хроматографических методов, сорбционных и мембранных технологий для изучения реальных объектов, использование сенсоров, анализ биологических систем.

Научно-технический журнал *«Аналитика»* выходит с 2011 г. Основная цель журнала - формирование единого информационного пространства для взаимодействия науки, бизнеса и государства. Редакционный совет – 16 человек. Периодичность издания – 6 номеров в год, тираж – 4500 экз. Целевая аудитория - руководители и специалисты ведущих российских

компаний и предприятий, научных институтов и лабораторий, преподаватели, аспиранты и студенты профильных высших учебных заведений. Распространяется через редакционную подписку, подписку через почтовые отделения, раздается бесплатно на выставках, форумах, конференциях.

В заключительном слове Ю.А. Золотов призвал утвердить отчет о работе совета в 2021 г., что и было сделано.

И.Н.Киселева

**Вступительное слово
председателя Научного совета РАН по аналитической химии
академика РАН Ю.А. Золотова на 46-й сессии совета
26 сентября 2022 г.**

Глубокоуважаемые коллеги! Эта сессия научного совета 46-я по счету, что само по себе звучит внушительно. Однако надо иметь в виду, что отчет ведется с 1976 г., а научный совет и до этого существовал в течение 36 лет, из них 30 лет назывался Комиссией по аналитической химии АН СССР. Я думаю, что таких долгоживущих и активно работающих советов в Академии наук, может быть, больше и нет.

Предыдущая сессия совета состоялась год назад в пос. Ольгинка Краснодарского края. За прошедший год члены совета удостоены ряда наград. Доктор физико-математических наук Л.Н. Галль в марте 2022 г. награждена международной медалью имени Дж. Томсона, присуждаемой Международным масс-спектрометрическим фондом, «в знак признания большого вклада в мировую масс-спектрометрию». Член-корреспондент РАН доктор химических наук В.П. Колотов получил международную медаль имени Г. Хевеши за вклад в развитие ядерно-физических методов анализа.

За прошедший после предыдущей сессии совета год несколько членов научного совета отметили свои юбилеи. 100 лет исполнилось бывшему члену совета известному ученому в области электрохимических методов Якову Иосифовичу Турьяну, проживающему сейчас в США. 85-летний рубеж перешагнули Г.К. Будников и Л.Н. Москвин, 75 лет исполнилось Б.К. Зуеву, А.А. Курганову, В.Н. Майстренко, Е.Н. Николаеву, А.А. Пупышеву, И.В. Рыбальченко, Н.А. Улаховичу, В.М. Шкиневу и О.А. Шпигуну. 70-летие отметили И.Г. Зенкевич, В.П. Колотов, А.Ш. Рамазанов, 65-летие – В.Г.

Амелин, А.А. Евстрапов, А.Т. Лебедев, С.В. Темерев, Г.И. Цизин, 60-летие – Г.А. Евтюгин, В.Н. Лосев, И.А. Платонов, 50 лет исполнилось С.В. Романенко. Юбилеи отметили С.С. Бабкина, С.С. Гражулене, Н.А. Колпакова, Т.А. Марютина, Т.Н. Шеховцова, Л.К. Шпигун. Всем юбилярам наши поздравления и добрые пожелания здоровья, благополучия, успехов.

К сожалению, за истекший год мы потеряли нескольких коллег. 10 ноября 2021 г. ушел из жизни доктор химических наук Игорь Владимирович Плетнев, ведущий научный сотрудник кафедры аналитической химии МГУ. 11 ноября скончался известный специалист по колебательной спектроскопии член-корреспондент РАН Лев Александрович Грибов, ряд лет руководивший аналитическим отделом ГЕОХИ РАН. 28 ноября мы потеряли доктора химических наук Маргариту Сергеевну Черновьянц, которая длительное время заведовала кафедрой аналитической химии Ростовского (Южно-Русского) университета. 9 марта 2022 г. ушла из жизни к.х.н. Галина Васильевна Прохорова, специалист по электрохимическим методам анализа, доцент МГУ. 8 апреля 2022 г. не стало Бориса Яковлевича Спивакова, члена-корреспондента РАН, крупного ученого в области методов разделения и концентрирования, заместителя председателя научного совета. 26 июля мы потеряли почетного члена совета доктора ф.-м. наук Бориса Владимировича Львова, создателя метода электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии.

Научные итоги 2021 г. отражены в отчете научного совета. На основе этого отчета доклад на сессии сделает доктор химических наук О.Б. Рудаков, о научно-организационной деятельности совета сообщение – ученый секретарь совета кандидат химических наук И.Н. Киселева. На сессию вынесен вопрос о наших научных журналах; такое рассмотрение особенно актуально для «Журнала аналитической химии» и журнала «Аналитика и контроль».

Бюро совета

1 марта 2022 г. в он-лайн формате проведено заседание бюро совета

Повестка дня

- информация о текущих делах;
- подведение итогов конкурса на премии совета за 2021 г.;
- о подготовке IV Съезда аналитиков России (25 – 30 сентября 2022 г., Москва, НМЦ профсоюзов работников АПК
- корректировка планов мероприятий совета на 2022 – 2023 гг.

Работа комиссий и отделений совета в 2022 г.

Ассоциация аналитических центров «Аналитика»:

- Проведено 31-е Ежегодное собрание членов ААЦ «Аналитика», в ходе которого состоялось заседание нескольких тематических секций «Аккредитация в ААЦ «Аналитика», «Золотой клуб», «Метрологическое обеспечение аналитического контроля», «Вопросы аналитического контроля природных объектов (воды, почвы, руд, горные породы и т.п.) и пищевой продукции».

В рамках собрания прошло награждение премией «Серебряный моль» лучшей лаборатории года. В 2022 году лауреатом премии стал Научно-испытательный центр «ЧЕРКИЗОВО».

- В рамках программы выставки «АналитикаЭкспо организован семинар на тему «Ведение записей в аналитических лабораториях. Требования стандарта ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 в части ведения записей», который посетили около 200 участников.

- Организована серия семинаров по повышению квалификации для аналитических лабораторий. Обучено около 200 специалистов.

- Организовано проведение симпозиума «Актуальные вопросы качества химического анализа и аккредитации лабораторий» в рамках IV Съезда аналитиков России.

- Продолжает работу Орган по аккредитации ААЦ «Аналитика», обеспечивающий международное признание для аккредитованных аналитических лабораторий, провайдеров проверок квалификации и производителей стандартных образцов. В 2022 году действуют 365 аккредитованных лабораторий. Из них 56 аккредитовано в 2022 году впервые.

Рабочая группа по истории и методологии аналитической химии.

Опубликованы статьи

- *Стиваков Б.Я., Марютина Т.А. «Лаборатории концентрирования ГЕОХИ РАН – 50 лет». ЖАХ. 2022. Т.77. № 1. С. 92 – 94»*

- Москвин Л.Н., Буряков И.А., Горшков А.И., Ефимов А.А., Мацаев В.Т., Мирошниченко И.В., Пыхтеев О.Ю. «Отдел химико-технологических исследований научно-исследовательского технологического института им. А.П. Александрова». ЖАХ. 2022. Т.77. № 3. С. 280-294.
- Борисов Р.С, Канатьева А.Ю. «Лаборатория спектральных и хроматографических исследований института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН» ЖАХ. 2022. Т.77.№ 6. С.576-583.
- Танеева А.В., Новиков В.Ф. «Развитие газовой хроматографии в Казани». ЖАХ,2022. Т.77.№ 6. С.557-562.
- Панкратов А.Н «Идеи А.И. Черкесова в некоторых взаимосвязанных областях аналитической и теоретической химии». ЖАХ. 2022. Т.77. № 8. С.769 – 774.
- Сенченкова Е.М. «О первом издании избранных трудов М.С. Цвета по хроматографии». ЖАХ. Т.77. № 12. С.1147 – 1153.

Комиссия по информационной поддержке совета постоянно обновляет информацию на сайте совета о мероприятиях, проводимых советом, о событиях и мероприятиях в области аналитической химии в России, о деятельности Журнала аналитической химии. Был организован и поддерживал работу сайт IV Съезда аналитиков России.

Комиссия по преподаванию

- Проведено анкетирование 47-ми ведущих университетов России с целью выяснения современного состояния преподавания в них аналитической химии. Сделан детальный анализ полученных данных.
- Организованы и проведены Симпозиум и Круглый стол по преподаванию аналитической химии в рамках IV Съезда аналитиков России. На Симпозиуме сделан ключевой доклад на основе анализа полученных в результате анкетирования данных. С докладами выступили самые активные заведующие кафедрами и профессора ведущих университетов.
- Организован и начал активно работать чат университетских преподавателей аналитической химии и всех заинтересованных в проблемах преподавания.

- По материалам анкетирования и докладов на симпозиуме подготовлена статья «Преподавание аналитической химии в российских университетах: вчера, сегодня, завтра» и опубликована в журнале «Аналитика» 2022. Т.12.№ 6.

Центральное отделение подготовило и провело два семинара на 20-ой Международная выставка «АналитикаЭкспо-2022» в КВЦ «Крокус Экспо» (Москва, 19 – 22 апреля 2022г).

Северо-Западное отделение

- *Институт аналитического приборостроения РАН* совместно с Санкт-Петербургским политехническим университетом Петра Великого организовал и провел I-ую Всероссийскую молодежную конференцию по методам и приборам для анализа биологических объектов «АналитБиоПрибор-2022». (Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого., 8 декабря 2022 г.)

Число участников – 50.

Разработки Института демонстрировались на выставках:

1. «Клиническая лаборатория: вклад в борьбу с пандемией» (21 – 23 марта 2022г., Москва, ЦМТ).
2. «День ДНК-2022» (25 апреля 2022г., Пушкино).
3. «Молекулярная диагностика и биобезопасность-2022» (27 – 28 апреля 2022г., Москва, здание Мэрии и Правительства).
4. «Изучение водных и наземных экосистем: история и современность» (5- 9 сентября 2022г., Севастополь).
5. «Военно-технический форум «Армия-2022» (08 -23 августа 2022г., Москва, КВЦ «Патриот»).
6. «Российский диагностический саммит» (6-8 сентября 2022г., Красногорск, МВЦ «Крокус Экспо»).
7. «Yersinia-2022» (26-28 сентября 2022г., СПб, Таврический дворец).
8. «OpenBio» (27 – 29 сентября 2022г., Новосибирск, Наукоград Кольцово).
9. «Геномика и современные биотехнологии в размножении, селекции и сохранении растений» (3 – 8 октября 2022г., Ялта, Никитский ботанический сад).
10. «Геномика и биотехнология для медицины и сельского хозяйства» (30 ноября – 1 декабря 2022г., Уфа),

11.«Санкт-Петербургский международный научно-образовательный салон» (01-03 декабря 2022г., Санкт-Петербург, Конгрессно-выставочный центр «Экспофорум»).

Были представлены:

1. Комплекс для выделения нуклеиновых кислот (КВНК).
2. Комплект молекулярно-биологических тест-систем (КМТС).
3. Генетический анализатор НАНОФОР-05.
4. Квадрупольный масс - спектрометр «Аромасс-2» для анализа состава газовых смесей.
5. Аппаратно-программный комплекс для оценки функциональных параметров микроциркуляции.
6. Микрофлюидная платформа для синтеза гидрогелевых микрочастиц, а также для упаковки и исследования одиночных клеток в эмульсиях «вода в масле».

Центрально-Черноземное отделение

В октябре 2022 г. в Воронеже Правительство Воронежской области, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Региональное отделение общероссийской организации учителей и преподавателей химии по Воронежской области повели **Большой химический форум**. 14 октября 2022 года в рамках форума состоялся Круглый стол (панельная дискуссия) «Будущее промышленности зарождается в классах школы», В очном формате приняли участие 24 педагога из 11 муниципальных районов и 2-х городских округов г. Воронежа и Борисоглебска. Дистанционно в панельной дискуссии участвовали 130 педагогов химии Воронежской области. Vip-гостем на форуме присутствовала Заслуженный учитель РФ, лауреат премий фонда «Династия», «За выдающиеся заслуги в образовании», д.х.н., профессор СПбГУ Карцова Анна Алексеевна. Ответственный организатор – проф. Кучменко Т.А.

Уральское отделение провело:

- V Международную научно-практическую конференцию молодых ученых, аспирантов, студентов и преподавателей «Экологическая безопасность в техносферном пространстве» в очно-заочном формате

(Екатеринбург, 20 мая 2022 г. *Организаторы:* Уральский государственный экономический университет (УрГЭУ) совместно с Российским государственным профессионально-педагогическим университетом (РГППУ), Уральским отделением Вольного экономического общества России и Научным центром Российской академии образования). *Число участников* 80 человека. На конференции было представлено молодыми учеными, студентами и преподавателями из России и Республики Беларусь более 80 научных работ.

- XI Межвузовскую олимпиаду по химии среди студентов нехимических специальностей и направлений подготовки. (Екатеринбург, 1 декабря 2022 г., *Организаторы:* Уральский государственный экономический университет и Российский государственный профессионально-педагогический университет). *Число участников* 85 человек.

- XXXII Российскую молодежную научную конференцию с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 19 – 22 апреля 2022 г.) *Организатор:* Институт естественных наук и математики УрФУ. *Число участников* – 200 человек.

- Всероссийскую конференцию по фундаментальной и прикладной химии "ХИМИЯ – XXI век» (Ижевск, Удмуртский государственный университет, 29-30 ноября 2022 г.). *Организаторы:* Удмуртский государственный университет; Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН; Уральское отделение НСАХ РАН; Удмуртская республиканская общественная организация «Союз научных и инженерных общественных отделений»; Российское Химическое общество им. Д.И. Менделеева; Молодежное отделение РХО им. Д.И. Менделеева. *Число участников* – более 80.

- Курсы повышения квалификации для специалистов аналитических лабораторий по исследованию качества молока и молочной продукции (Ижевск, Удмуртский государственный университет, 17-28 января 2022 г.). *Число участников* – 15 человек.

- Летнюю химическую школу для учащихся 9-10 классов (Ижевск, Удмуртский государственный университет, 4-15 июля 2022 г.). *Число участников* – 30 человек.

Сибирское отделение

- Семинар «Геодинамика и геохронология», (Иркутск, Институт земной коры РАН). *Организаторы* - ЦКП Института земной коры СО РАН, отв. д.т.н. А.Г. Ревенко. В 2022 г. состоялось 4 заседания - 30 марта; 30 июня; 7 сентября; 21 сентября. Число участников – 15 – 20.

Тематика заседаний: обсуждение рукописей, подготовленных для публикации; докладов на предстоящих конференциях; обмен информацией и семинар, посвящённый 100-летию со дня рождения Е.К. Васильева (1922-1999), известного учёного, физика-рентгенофизика, специалиста в области рентгеноструктурного анализа, участника Великой Отечественной войны 1941-45 гг.

Семинары

Московский семинар по аналитической химии – 3 заседание

План работы совета

Всероссийские мероприятия

2023 г.

- **11 – 14 апреля 2023 г.**, Москва, МВЦ Крокус Экспо: **21-я Международная выставка лабораторного оборудования и химических реактивов «AnalyticaExpo2023»;**
- **24 – 30 сентября, Краснодар**, Оздоровительный комплекс «Орбита», с. Ольгинка Туапсинского района Краснодарского края: **IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием.** *Организаторы:* Министерство науки и высшего образования РФ, Научный совет РАН по аналитической химии; МГУ им. М.В. Ломоносова; Институт спектроскопии РАН; Кубанский государственный университет. Обращаться: Киселева Наталия Владимировна, 350040, Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, Кубанский государственный университет, УНПК “Аналит”, Тел. (861)219-95-71, Факс (861)219-95-72; E-mail: analyt@chem.kubsu.ru;

- 26 сентября, **Краснодар**, Оздоровительный комплекс «Орбита», с. Ольгинка Туапсинского района Краснодарского края: **47-я Годичная сессия НСАХ РАН** (в рамках IV Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии). Информация о сессии на сайте <http://analytconf.ru>

Уральское отделение

- **май 2023 г., Екатеринбург**: VI Международная научно-практическая конференция молодых ученых, аспирантов, студентов и преподавателей «Экологическая безопасность в техносферном пространстве». *Организаторы мероприятия* Уральский государственный экономический университет совместно с Российским государственным профессионально-педагогическим университетом (РГППУ);

- **декабрь 2023 г. Екатеринбург**: XII Межвузовская олимпиада по химии среди студентов нехимических специальностей и направлений подготовки. *Организаторы*: Уральский государственный экономический университет и Российский государственный профессионально-педагогический университет. *Число участников* 80-90 человек

- **апрель 2023 г., Екатеринбург**: XXXIII Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». *Организаторы*: Институт естественных наук и математики УрФУ. Число участников – 200 человек. Председатель оргкомитета д.х.н., профессор Черепанов Владимир Александрович; Отв. секретарь к.х.н. Волкова Надежда Евгеньевна,
E-mail: ConferenceUSU@yandex.ru

2024 г.

- **май-июнь 2024 г. Екатеринбург**: XI Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2024». Организаторы: Комиссия по электрохимическим методам анализа НСАХ РАН; Уральское отделение РАН; Химико-технологический институт Уральского федерального университета (УрФУ) имени Б.Н. Ельцина

- **1 -6 октября 2024 г., Сочи**: XXII Менделеевский съезд. Будет работать секция «Аналитическая химия».

2026 г.

начало июня, Абзаково: Всероссийская конференция по хроматографии, посвященная 75-летнему юбилею Уфимской школы по хроматографии.

КНИГИ

1. Кто есть кто в Российской аналитической химии. Доктора наук. Ред.-сост. Ю.А. Золотов, В.И. Широкова. Изд. 4-е, перераб. и доп. –М.2022 – 260 с.

Настоящая книга представляет собой биографический справочник, в котором приведены сведения о специалистах (химиках, физиках, биологах и др.) выполняющих исследования в области химического анализа, преподающих аналитическую химию, руководящих коллективами аналитиков, решающих прикладные задачи. Среди них доктора химических, физико-математических, технических. Биологических наук, но все они так или иначе связаны с химическим анализом.

2. Ю.А.Золотов и В.И.Вершинин «История и методология аналитической химии» (новый, дополненный и существенно переработанный вариант книги). М.: Лаборатория знаний». 2022. 496 с.

Книга предназначена быть учебником для магистрантов, а также учебным пособием для обучающихся в аспирантуре, специалитете и бакалавриате. Имеется рекомендательный гриф ФУМО по химии.

3. Витамины как объекты пищевой химии и фармакологии / В. Ф. Селеменев, Л. В. Рудакова, О. Б. Рудаков [и др.]. – Воронеж: ИПЦ Научная книга, 2022. – 212 с. – ISBN 978-5-4446-1707-6

В монографии обобщены данные о витаминах, витаминоподобных и некоторых сопутствующих им физиологически активных веществ. Рассмотрены физико-химические свойства и некоторые реакции основных витаминов и витаминоподобных веществ, в том числе жирорастворимых витаминов, водорастворимых витаминов и ауксинов. Приведены методы контроля витаминов в сырье и пищевой продукции. Представлено описание межмолекулярных связей между витаминами и сопутствующими веществами.

4. Аналитическая химия: Электронный ресурс / О. Б. Кукина, О. В. Слепцова, Е. А. Хорохордина, О. Б. Рудаков; Воронежский государственный технический университет. – 2-е издание, переработанное и дополненное. –

Воронеж: Воронежский государственный технический университет, 2022. – 162 с. – ISBN 978-5-7731-1065-1.

Пособие включает в себя основные теоретические положения, лабораторные работы, задания для самостоятельного решения по наиболее важным разделам аналитической химии и методам химического анализа. Издание предназначено для студентов вузов, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология» (профиль «Технология неорганических и полимерных композитных материалов»), всех форм обучения.

5. Рудаков О.Б., Рудакова Л.В. Информационные технологии в аналитическом контроле биологически активных веществ: монография. - С.-Пб.: Лань, 2022. -364 с.

В монографии рассмотрены возможности применения информационно-аналитических систем, цифровых технологий для усовершенствования инструментальных методик химического анализа растворов биологически активных веществ, показаны примеры решения с помощью информационно-аналитических систем задач идентификации и проверки подлинности многокомпонентной продукции с вариативным составом, описаны способы обработки многопараметрического аналитического сигнала, получаемого от мультисенсорных, хроматографических или спектроскопических систем.

6. Технохимический контроль в технологии жиров и жирозаменителей / О.Б. Рудаков, Н. В. Королькова, К. К. Полянский [и др.]. – С-Пб.:Лань, 2022. – 576 с.

В учебном пособии для СПО рассмотрены характеристики сырья. Химический состав и пищевая йенность различных жиров; представлены современные методики определения показателей качества сырья, готовой продукции и технико-эксплуатационных свойств жиров, спредов, полупродуктов масложирового производства; методы технохимического контроля разных стадий производства жиров, даны приемы проверки качества и натуральности жиров, обнаружения их фальсификации.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абрамян М.К., 130
Адамов А.Ю., 43
Ананьева И.А., 58, 59
Апяри В.В., 23, 64, 118, 158, 159
Аржанухина А.И., 166
Арутюнов Ю.Н., 53

Б

Бакланов И.О., 126, 159
Баранов Д.А., 53
Барановская В.Б., 170, 202
Баргесян С.С., 50
Беклемишев М.К., 135, 202
Беланова Н.А., 77
Белков А.А., 28
Бобрешова О.В., 92
Болдырев И.В., 171
Большаков Е.С., 33, 143
Большов М.А., 37
Борисов Р.С., 45, 48, 202
Бородков А.С., 48
Будников Г.К., 3, 87, 100, 139
Булатов А.В., 138
Бурмистрова Н.А., 26
Бурьлин М.Ю., 20
Буряк А.К., 58
Бутырская Е.В., 90, 118
Бухаринова М.А., 90, 152
Буяновская А.Г., 110

В

Васильева В.И., 23
Васильева И.Е., 17, 19, 111, 172
Вершинин В.И., 169, 215
Веселова И.А., 25, 95, 157
Вечеркин В.А., 139
Вирус Э.Д., 42
Власова И.В., 22, 27, 169
Волков Д.С., 29
Волкова А.А., 139
Воронюк И.В., 120
Вострикова Н.Л., 178
Вохмянина Д.В., 96

Г

Гавриленко М.А., 140
Гавриленко Н.А., 148
Галль Л.Н., 132
Гармай А.В., 34
Горбовская А.В., 58
Горбунова М.В., 118
Горячева И.Ю., 107
Гражулене С.С., 148, 153
Гречников А.А., 48
Громов С.П., 24

Губин А.С., 113, 114

Д

Дедкова В.П., 23
Деруиш Абденнур, 55
Дзантиев Б.Б., 103
Дмитренко М.Е., 128
Дмитриева С.Н., 24
Дмитриенко С.Г., 23, 64, 118, 158, 159
Долгоносков А.М., 49, 55, 116
Доровская Е.С., 147
Дорошко Е.В., 80, 108
Доронин С.Ю., 31, 122, 151

Е

Евтюгин Г.А., 4, 78, 105, 168
Елисеенков Е.В., 61
Еремин С.А., 99
Ермаков С.С., 88, 94
Ермолаева Т.Н., 9, 20, 106, 147, 155

З

Заикин В.Г., 45
Зак А.А., 19
Зенкевич И.Г., 53, 55, 61, 135, 179
Зенкевич С.И., 135
Зиятдинова Г.К., 85, 89, 93
Золотарев А.А., 129
Золотов Ю.А., 183, 190, 194, 205, 215
Зяблов А.Н., 26, 39, 71, 131, 144, 180

И

Иванникова Н.В., 170
Иванов А.В., 33, 133, 143, 198
Иванова А.В., 80, 82
Ионов Д.С., 35

К

Кадис Р.Л., 170, 171
Као Ньят Линь, 26, 39, 131
Капитанова О.О., 25, 96, 156, 157
Карлов П. А., 121
Карцова А.А., 67, 74, 123, 126
Карцова Л.А., 67, 73, 165
Кирсанов Д.О., 94, 160, 163, 202
Киселева И.Н., 198, 205
Козицина А.Н., 82, 83
Козлов А.А., 33, 143
Колотов В.П., 183
Кононевич Ю.Н., 35
Коншина Дж.Н., 117
Копытин К.А., 53
Королькова Н.В., 216
Косырева И.В., 141

Косяков Д.С., 46, 47
Красильникова Ю.А., 37
Кропачева Т.Н., 84
Крыжановская Д.С., 57
Крысанова Т.А., 120
Кубатиев А.А., 42
Кузнецова И.В., 121
Кузьмин И.И., 48
Кузьминова А.И., 128
Кукина О.Б., 215
Кулапина Е.Г., 79
Кучменко Т.А., 121, 130, 139, 143, 145, 147, 149, 165
Кушакова А.С., 179
Кушнир А.А., 113, 114

Л

Лабусов В.А., 25
Лебедев А.Т., 45
Лебедева Е.Л., 75, 118
Левкина В.В., 50
Лисицкая Р.П., 145
Ломакина Г.Ю., 97

М

Майстренко В.Н., 92
Максимов Г.С., 56
Маркин А.В., 32
Маркова Е.С., 51
Марютина Т.А., 128, 183
Медведевских М.Ю., 178
Мельник Е. А., 119
Менжулина Д., 139, 165
Менжулина Д.А., 147
Минаев М.Ю., 178
Михайлов И.Ю., 53
Михсеев И.В., 36
Мокшина Н.Я., 126, 159
Монахова Ю.Б., 30, 161
Моногарова О.В., 34
Моросанова Е.И., 108, 146
Моходоева О.Б., 115

Н

Неудачина Л.К., 119
Никитина В.Н., 76, 87
Никитина Д.А., 55, 179
Николаев Е.Н., 43
Новиков Е.А., 183
Носырев А.Е., 50

О

Овсенко С.Т., 29
Олесова С.А., 13
Онучак Л.А., 53
Осколок К.В., 34

П

Панкратов А.Н., 180

Паршина А.В., 92
Пашкова Г.В., 12
Пелипасов О.В., 20
Пенькова А.В., 128
Петрова Ю.С., 118, 119
Пирогов А.В., 50, 51
Полянский К.К., 216
Померанцев А.Л., 160
Попов А.С., 56
Попов И.А., 43
Почивалов А.С., 4, 124
Проскурнин М.А., 30, 36
Просунцова Д.С., 58, 59
Пупышев А.А., 203

Р

Решетилов А.Н., 108
Родин И.А., 64, 134
Родинков О.В., 52
Романова Ю.Н., 128
Рудаков О.Б., 61, 130, 202, 215, 216
Рудакова Л.В., 216
Рудакова Л.В., 215
Русанова Т.Ю., 166, 167

С

Савинов С.С., 13, 14
Самгина Т.Ю., 45
Сапрыкин А.И., 15, 21, 41, 71
Сахаров И.Ю., 98
Селеменев В.Ф., 215
Сергеева А.С., 174
Слепцова О.В., 215
Слепченко Г.Б., 84, 85
Смирнова С.В., 123
Смирнова Т.Д., 31, 154
Смоленков А.Д., 58
Собина Е.П., 174, 176, 177
Созин А.Ю., 59
Сорочкина Т.Г., 60
Ставрианиди А.Н., 58, 63
Староверов С.М., 58
Статкус М.А., 76
Стожко Н.Ю., 90, 112, 152
Сумина Е.Г., 72
Супрун Е.В., 87, 100, 139
Суханов П.Т., 113, 114
Сыпко К.С., 114
Сысоев А.А., 43

Т

Тарасов А.В., 112
Темердашев А.З., 42, 69, 164
Темердашев А.З., 39
Темердашев З.А., 16, 54, 70, 125, 163, 202
Тимербаев А.Р., 116
Тимофеева И.И., 3, 138
Тихомирова Т.И., 114
Толмачева В.В., 64
Трубачев А.В., 81
Трубачева Л.В., 13, 81
Тумская А.В., 141

Туровский Я.А., 180

У

Угарова Н.Н., 97
Ужель А.С., 58
Ульяновский Н.В., 46, 47

Ф

Фарафонова О.В., 106, 147, 155
Фёдорова Е.С., 58
Ферапонтов Н.Б., 133
Филатова Д.Г., 8
Филиппов М.Н., 12
Филичкина В.А., 12
Финкельштейн А.Л., 11
Франкевич В.Е., 183
Фурлетов А.А., 4, 23, 158, 159

Х

Хабибуллин В.Р., 116, 150
Хальзова С.А., 71
Хамзина Е.И., 90, 152
Хамизов Р.Х., 116
Харланова А.Г., 121
Хорохордина Е.А., 215
Хрипушин В.В., 159
Хумонина О.В., 129

Ц

Цизин Г.И., 201

Цюпко Т.Г., 76

Ч

Черепанов И.С., 28
Чернобровкина А.В., 56, 57, 58
Чикурова Н.Ю., 57, 58
Чубаров В.М., 10, 11
Чупарина Е.В., 10

Ш

Шабанова Е.В., 7, 17, 19, 111, 172
Шайдарова Л.Г., 88, 137
Швоева О.П., 23
Шелехова Н.В., 61
Шемякина А.О., 57
Широкова В.И., 183, 215
Шишов А.Ю., 3, 123
Шкинев В.М., 115
Шпигун О.А., 56, 57, 58, 202
Штин С.А., 77
Штыков С.Н., 3, 113, 116, 149, 150, 166
Шуба А.А., 139, 149, 165
Шумянцева В.В., 80, 103

Щ

Щемелев С., 133

Я

Ягов В.В., 36