

Российская академия наук
Отделение химии и наук о материалах



www.rusanalytchem.org

Отчет за 2010 год

Научные достижения в 2010 г.

Научно-организационная деятельность совета

Новые книги

Международные конференции 2011 – 2014 гг.

Москва 2011

Предисловие

В Научный совет РАН по аналитической химии в 2010 г. поступили отчеты из 79 институтов РАН, вузов и других организаций. Поступившие материалы, разделенные по различным направлениям аналитической химии и отредактированные председателями соответствующих комиссий совета, составили настоящий отчет. Некоторые разделы заканчиваются выводами, в которых критически оценены представленные работы, отражены их уровень и актуальность, указаны направления, на которые следует обратить больше внимания.

Бюро совета благодарит членов комиссий, отделений совета и организации, представившие материалы в отчет за 2010 г., а также председателей комиссий, участвовавших в составлении отчета.

Научный совет РАН по аналитической химии поздравляет

Лауреатов молодежных премий НСАХ РАН 2010 г.

Статкуса Михаила Александровича

кандидата химических наук, старшего научного сотрудника кафедры аналитической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова
за цикл работ **«Разработка высокочувствительных методов химического анализа с использованием новых приемов сорбционного концентрирования веществ»**

Яшкина Сергея Николаевича

кандидата химических наук, доцента кафедры аналитической и физической химии Самарского государственного технического университета
за цикл работ **«Исследование сорбции каркасных соединений в условиях газовой и жидкостной хроматографии»**

**Научный совет РАН по аналитической химии поздравляет
Лауреатов премии Правительства Российской Федерации 2010
года в области науки и техники**

Дзантиева Бориса Борисовича,
доктора химических наук, профессора,
заместителя директора Института биохимии им. А.Н. Баха

и сотрудников того же института **Попова В.О., Бызову Н.А.,
Савицкого А.П., Жердева А.В., Савицкую А.В., Садыхова Э.Г.**

за создание и внедрение в отечественную практику биотехнологических методов анализа для решения социально значимых задач неонатального скрининга, контроля наркопотребления и безопасности продуктов питания

**Лауреатов премии имени М.В. Ломоносова
за научную деятельность I степени**

Золотова Юрия Александровича,
академика, заведующего кафедрой аналитической химии
химического факультета МГУ

Дмитриенко Станиславу Григорьевну,
доктора химических наук, профессора той же кафедры
химического факультета МГУ

Моросанову Елену Игоревну,
доктора химических наук, профессора той же кафедры
химического факультета МГУ,

за цикл работ **"Новые подходы, методы и средства в химическом
анализе и контроле окружающей среды"**

НАУЧНЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ

МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Пробоотбор

В ИХВВ РАН совместно с Нижегородским ГУ изучено влияние распределения примесей между газовой и жидкой фазами на погрешность пробоотбора и определения средней (действительной) концентрации примесей. На примере германа и тетрафторида германия высокой чистоты исследовано равновесие жидкость – газ. Определены значения коэффициента распределения примесей между газовой и жидкой фазами для изученных систем при температуре $21 \pm 1^\circ\text{C}$. Содержание примесей составляло 10^{-2} – 10^{-6} % мол. Значения коэффициента распределения составили 2,5–0,046. Величина возможной систематической погрешности рассчитана на основе материального баланса примесей с учетом коэффициента их распределения, объемов газовой и жидкой фаз и их плотностей. Показано, что для обычно реализуемых соотношений объемов жидкой и газовой фаз в емкостях для хранения сжиженных газов $V_{\text{ж}}/V_{\text{г}} \sim 3\text{--}4$ и характерных значений коэффициента распределения относительная систематическая погрешность пробоотбора из газовой фазы велика и может достигать 140%. При пробоотборе из жидкости она не превышает 3–7% и статистически незначима по сравнению со случайной погрешностью анализа. Разработанная методология представительного пробоотбора может применяться для любых сжиженных газов.

В лаборатории радиохимии ГЕОХИ РАН для долговременного радиоэкологического мониторинга зон предприятий ядерного-топливного цикла сконструирован прототип устройства пассивного пробоотборника с концентрированием целевого компонента. В качестве сорбентов использовали водорастворимые высокомолекулярные полимеры на основе полиэтиленimina с этилендиаминтетраацетатными функциональными группировками (ПЭИ-ЭДТА). На способ и устройство получен патент, а также диплом в номинации «100 лучших изобретений России». Пробоотборник может быть использован при радиационном мониторинге природных и сточных вод для оценки содержания наиболее токсичных альфа-излучающих радионуклидов – урана, нептуния, плутония и ряда трансплутониевых элементов (Am, Cm). Он содержит ячейку с открытой верхней и нижней частью, предохранительные металлические сетки и накопительный модуль,

представляющий собой мембранную ячейку с двумя мембранами, заполненную раствором ПЭИ-ДТПА. Мембраны имеют размер пор (30 kDa) меньше размера полимера – 50 kDa, что обеспечивает постоянство его концентрации в ячейке, но в тоже время не препятствует свободному проникновению в ячейку воды. ПЭИ-ДТПА селективно сорбирует плутоний и трансплутониевые элементы (ТПЭ). Предлагаемый способ пробоотбора характеризуют универсальность; возможность концентрирования плутония и ТПЭ из поверхностных и подземных природных вод, сточных вод и водоемов-накопителей радиоактивных отходов; возможность концентрирования из подземных горизонтов на определенной глубине с усреднением содержания экотоксикантов во времени, что не обеспечивается простым пробоотбором, при котором объем анализируемой воды не может превышать нескольких литров; селективность; простота и надежность; возможность работы в воде, содержащей взвешенные нерастворимые вещества и другие включения. Полевые испытания пробоотборника проведены в зоне хранилища радиоактивных отходов Кирово-Чепецкого химического комбината. Был проведен радиоэкологический мониторинг с определением форм нахождения радионуклидов в загрязненной подземной воде. Испытания показали, что достигаемая степень концентрирования радионуклидов снижается в ряду $Am > Pu > U > Np > Tc > Sr$. При повышенной карбонизации природных вод степень концентрирования урана и нептуния несколько снижается. Для плутония и америция степень концентрирования не зависит от свойств исследуемой природной воды.

Общие вопросы пробоподготовки

На кафедре АХ СПбГУ на примере определения нефтепродуктов в природных водах выдвинута и экспериментально обоснована идея их пробоотбора с экстракционно-хроматографическим on-site выделением аналитов.

На кафедре физической и АХ Воронежской ГТА разработан и обоснован алгоритм пробоподготовки пищевых продуктов, концентратов, воды с содержанием легколетучих компонентов на уровне микроконцентраций и ПДК для экологического мониторинга и технологического контроля с применением анализатора газов на основе массива пьезосенсоров с методологией «электронный нос».

В Липецком ГТУ разработана методика пробоподготовки мяса для определения хлорамфеникола с помощью пьезокварцевого иммуносенсора.

Изучены условия пробоподготовки ферросплавов, огнеупоров для металлургической промышленности в условиях микроволнового нагрева перед анализом методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Оптимизированы состав и концентрации кислот, применяемых для вскрытия пробы.

Методы обнаружения и идентификации

На кафедре физической и АХ Воронежской ГТА изучено применение наноструктурированного оксида алюминия с однородным распределением пор по размерам матрицы в качестве материала жестких тест-полосок для определения органических соединений в водных средах. Аналитическим сигналом служит изменение окраски твердого носителя после выделения на его поверхности определяемого компонента.

В ИК им. Г.К.Борескова СО РАН развивались новые эффективные подходы к определению методами стехиографии пространственной неоднородности химического состава твердых неорганических веществ на макро-, микро- и наноуровне. Рассмотрены теоретические аспекты динамических процессов растворения твердых объектов с учетом современных представлений о термодинамике и кинетике гетерофазных превращений и о структуре твердых веществ. Принципы стехиографии и безэталонного метода дифференцирующего растворения (ДР) использованы для обнаружения, идентификации и количественного определения проявлений подобной неоднородности в образцах различных функциональных материалов, в том числе в многоэлементных многофазовых гетерогенных катализаторах, носителях и сорбентах. Характерно, что при одинаковом валовом элементном составе свойства таких объектов часто были различными, что явилось следствием неоднородности их химического состава и структуры.

Исследованы ряды V-содержащих катализаторов, нанесенных на TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 . Катализаторы были приготовлены методами пропитки и распылительной сушки, подвергнуты термообработке при различных температурах. Метод ДР использован для прецизионной коррекции фазового состава образцов катализаторов с целью определения природы активных компонентов катализаторов, а также для получения корректной информации об их структуре.

Исследованы ряды алюмосиликатных и цирконийсиликатных стекловолокнистых материалов и катализаторов на их основе, в том числе исходные Na-Al-Si и Na-Zr-Si стеклоткани и их образцы, модифицированные добавками Al, Co и Pt. Найдены условия обнаружения, идентификации и количественного определения различных форм модификаторов стеклотканей, а также определен состав поверхности этих объектов.

Обобщены сведения о применении метода ДР для определения неоднородности состава катализаторов, содержащих Pt, Pd, Ru, Au, нанесенных на Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , TiO_2 , сибунит. Часто метод ДР был единственным при обнаружении различных форм благородных металлов в этих катализаторах, особенно при анализе аморфных образцов, при определении низких концентраций элементов Pt-группы, а также при отсутствии структурной информации о новых химических соединениях.

Элементный анализ органических соединений

На кафедре АХ Химфака МГУ продолжено изучение возможности определения общего содержания галоген-, фосфор- и серосодержащих среднелетучих органических соединений в воде и органических растворах на ультрамикроруровне и разработаны условия, обеспечивающие возможность такого определения на уровне 10^{-10} - $10^{-8}\%$ (в зависимости от элемента и матрицы). Исследована возможность определения суммарного содержания F-, Cl-, Br-, P- и S- содержащих органических соединений в растворах углеводородов, предложен новый метод одновременного определения такого содержания в продуктах нефтепереработки. Продолжены исследования возможности определения степени чистоты высокочистых органических соединений с использованием элементного анализа и проведено сопоставление правильности определения, полученной этим методом и методами газовой хроматографии и ВЭЖХ. Показано отсутствие значимого расхождения в результатах определения, полученных этими методами.

Методы разделения и концентрирования

Сорбция

На кафедре АХ Химфака МГУ сверхсшитый полистирол (ССПС) и пенополиуретан (ППУ) предложено использовать для сорбционного концентрирования флавоноидов. Выявлены и обсуждены основные факторы, определяющие извлечение флавоноидов на этих сорбентах. Реализовано сочетание сорбционного

концентрирования флавоноидов на ССПС с их определением в элюате методом ВЭЖХ. С применением ППУ и спектроскопии диффузного отражения разработана методика определения кверцетина после его сорбционного концентрирования, предел обнаружения вещества составил 0,01 мкг/мл. Методика позволяет определять кверцетин в присутствии 50-кратных количеств рутина, нарингина и нарингенина. Показана возможность определения кверцетина в этанольных вытяжках календулы, боярышника и эвкалипта, пищевом концентрате полифенолов винограда “Эноант” и вытяжке из шелухи лука.

Предложен подход, позволяющий повысить эффективность сочетания сорбционного концентрирования и ВЭЖХ определения за счет использования так называемой субкритической воды (нагретой свыше 100 С под давлением в несколько десятков атмосфер) в качестве десорбирующего раствора. После проведения десорбции водный концентрат охлаждают и подают в ВЭЖХ колонку. При этом происходит фокусирование определяемых веществ в виде узкой зоны в начале хроматографической колонки. Разработана комбинированная процедура определения фенолов, включающая сорбцию на обращенно-фазном сорбенте, десорбцию субкритической водой, фокусирование и хроматографическое определение. Выбраны оптимальные условия десорбции 2,4-дихлорфенола с сорбентов ССПС-1020, ССПС-860 и 2-хлорфенола с сорбентов ССПС-860, Strata-X. Показано, что исследованные полимерные сорбенты неустойчивы в диапазоне температур 175–250°С, что затрудняет определение фенолов. Показано, что ширина пиков 2,4-дихлорфенола и 2-хлорфенола на хроматограммах, полученных при использовании разработанной процедуры, составляет 6 – 7 с, что сопоставимо с шириной пиков на хроматограммах, полученных при прямом вводе в хроматограф 20 мкл раствора фенолов.

Получен сорбент на основе оксида алюминия с нековалентно иммобилизованной нитрозо-Р-солью, способный извлекать ионы металлов по механизму комплексообразования. С использованием этого сорбента разработаны сорбционно-спектроскопические методики определения Fe(III) и Co(II). Оксид циркония с ковалентно иммобилизованным арсеназо III, проявляющий свойства сильнокислотного катионообменника, предложен в качестве неподвижной фазы для разделения ионов щелочных металлов методом ионной хроматографии.

Реагенты 8-гидроксихинолин, 5,7-дибром-8-оксихинолин и 8-гидроксихинолин-5-сульфо кислота нековалентно иммобилизованы на органических и неорганических носителях: энтеросгеле, анионообменнике АВ-17, полисорбе Chromaton N-Super, силохроме С-60. Показано, что в среднем закрепляется 60 мкмоль реагента на 1 г носителя. Найдены оптимальные условия извлечения Al, Bi(III), Cd, Cu(II), Fe(III), Pb, и Zn на полученных сорбентах. Показана целесообразность использования сорбентов с закрепленным 8-гидроксихинолином для концентрирования микроэлементов при анализе природных и сточных вод.

Орловский ГУ – ИГЕМ РАН. Исследовано влияние особенностей морфологии поверхности полимерных комплексообразующих сорбентов (ПКС) на основе полистирола, сшитого дивинилбензолом, с о-окси-азо-о'-окси-функциональной аналитической группой (ФАГ) на сорбцию ванадия(IV). Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследована поверхность сорбента: определены характерные линейные размеры объектов рельефа и их фрактальная размерность; установлены параметры шероховатости и их зависимость от масштабной длины сканирования. Показано влияние температуры на структурную организацию сорбента и связанную с ней интенсификацию процесса сорбции. Методами АСМ и металлографической микроскопии изучена эволюция морфологии поверхности сорбента с о,о'-диокси-(1-азо-1') функциональной группировкой в процессе сорбции ванадия(IV). Получены 2D-структуры (нанопленки) ванадия(IV), стабилизируемые матрицей ПКС, определены оптимальные условия получения данных нанообъектов, способствующие формированию нанопленки иона металла, отвечающей требованиям целостности и постоянства толщины.

Найдены условия извлечения и десорбции (кислотность среды, время, температура) Mn(II), Cr(III) и V(IV) при использовании сорбента с о-окси-азо-о'-окси-функциональной группировкой, а также Cd(II), V(IV) и Zn(II) (сорбент с амино-азо-окси-группировкой), Cd(II), Ni(II) и Pb(II) (сорбент с азо-окси- группировкой). Определены константы устойчивости комплексов элементов в фазе сорбента. С использованием искусственных нейронных сетей осуществлен прогноз физико-химических свойств сорбентов. Установлены количественные корреляции между константами устойчивости полихелатов элементов и константами диссоциации ФАГ сорбента, а также константами Гаммета для заместителей.

Изучено комплексообразование свинца(II) в форме разнолигандных комплексов с новой группой синтезированных сорбентов на основе аминополистирола и замещенных фенолов, имеющих в пара-положении к фенольному гидроксилу заместители различной структуры и электронной природы. В качестве «третьих» компонентов выступали α -динитрофенол и γ -динитрофенол. Определены параметры сорбции: оптимальный pH количественной сорбции ($pH_{\text{опт}}$), степень извлечения ($R=98-100\%$), емкость сорбента ($СЕС Pb$, мг/г), pH полусорбции (pH_{50}), температура и время (τ) сорбции в присутствии третьего компонента. Установлены структуры разнолигандных комплексов и константы их устойчивости. Показано, что свинец наиболее избирательно извлекается сорбентом с функциональной группировкой (4-азо-1'-)-2'-окси-5-нитробензола в присутствии $n \times 10^5$ -кратных массовых количеств K и Na; $n \times 10^4$ – Ca, Mg и Ba; $n \times 10^3$ – Fe(III), Ni(II) и Sr; $n \times 10^2$ – Al, Co(II), Cu(II), Ti(IV) и Zn(II). Введение в анализируемый раствор гидрофосфата или фторида натрия позволяет количественно извлекать микроколичества свинца из растворов, содержащих 100 мг/л Ca, Fe(III) и Mg.

ИГЕМ – Курский ГУ. Найдены оптимальные условия сорбции бериллия и стронция из водных растворов на новых полимерных сорбентах на основе полистирола, сшитого дивинилбензолом, с орто-дигидрокси и окси-орто- группами кислотного характера ($COOH$, SO_3H , AsO_3H_2 , $CH_2N(CH_2COOH)_2$, $N(CH_2COOH)_2$), построены изотермы сорбции. Установленные характеристики сорбции и десорбции элементов позволили выбрать сорбенты, наиболее эффективные для концентрирования элементов из природных и сточных вод, а также из почвенных вытяжек.

На кафедре физической и АХ Воронежской ГТА систематически изучена сорбция паров легколетучих органических растворителей, алифатических и ароматических аминов, аммиака, фенола на структурированных нано- и микропористых покрытиях из многослойных углеродных нанотрубок, фуллеренов, гальванопленок серебра и палладия, на тонких пленках кислотно-основных индикаторов в статических и динамических условиях методом пьезокварцевого микровзвешивания. Оптимизированы условия формирования однородных пленок с воспроизводимыми сорбционными свойствами. Разработан способ стабилизации тонкопленочных сорбентов с использованием наноструктурированных основ.

В статических условиях изучена сорбция фенола, 2-,3-,4-нитро, 2,4-, 2,6-, 2,4,6-нитрофенолов сетчатыми сорбентами на основе циклических N-виниламидов (N-

винилпирролидон, N-винилкапролактан) и этиленгликольдиметакрилат с молекулярными отпечатками 4-нитрофенола. Разработана методика селективного концентрирования 4-нитрофенола в присутствии 2,4,6-тринитрофенола.

На кафедре АХ Воронежского ГУ проведено разделение смесей аминокислот (тирозина и фенилаланина) и минеральных ионов (натрия и кальция) при их различных соотношениях в условиях необменного поглощения низкоосновным анионообменником АН-221. Показано, что при соотношении 1:1 наблюдается образование органоминерального комплекса, приводящее к практически полному отсутствию сорбции аминокислоты. Предложены механизмы закрепления электролитов (KCl, NaCl, HCl, MgCl₂, NaNO₃, NaCl, NaOH) на функциональных группах низкоосновного анионообменника АН-31 в процессе их необменной сорбции.

Изучено взаимное влияние аминокислот (глицина - Gly и фенилаланина - Phe) на равновесные характеристики сорбции индивидуальных ионов на клиноптилолитовом туфе при их совместном присутствии в растворе при pH $5,90 \pm 0,10$ в диапазоне изменения концентраций глицина в исходном растворе от 5,0 до 30,0 мМ и постоянной концентрации фенилаланина (2,0 мМ). Уменьшение избирательности сорбции алифатической аминокислоты с ростом ее концентрации в растворе связано с образованием ассоциатов между глицином и фенилаланином за счет диполь-дипольного взаимодействия цвиттерионных групп. Рассчитан коэффициент разделения аминокислот ($\alpha_{\text{Phe/Gly}}$), который увеличивается с уменьшением их соотношения в растворе ($C_{\text{Phe/Gly}}$), что может быть обусловлено различным формированием ассоциатов и отличиями в гидратационных свойствах аминокислот.

Разработан сорбционный способ извлечения ванилина из водных растворов. Получены зависимости коэффициента распределения ванилина между водным раствором и низкоосновным анионообменником от концентрации вещества. Установлена роль функциональных групп разной основности в процессе хемосорбционного поглощения.

На кафедре АХ Уральского ГУ совместно с лабораторией органических материалов ИОС УрО РАН им. И.Я. Постовского методом полимераналогичных превращений синтезирован пиридилметилированный аминопропилполисилоксан (ПМАППС). Методами элементного анализа и ¹H ЯМР-спектроскопии установлен состав вещества. Показано, что полисилоксан обладает выраженной бифункциональной

природой, т.к. в его составе присутствуют amino- и 2-аминометилпиридиновые функциональные группы. Поверхностно-структурные характеристики вещества определены методом низкотемпературной сорбции азота. Рассчитана величина удельной поверхности ПМАППС по методу БЭТ ($S_{уд}=128.68 \text{ м}^2/\text{г}$), а также суммарный объем пор ($V=0.42 \text{ см}^3/\text{г}$) и распределение пор по размерам по методу ВЖН. Установлено, что доминирующими порами в веществе являются поры с размером 5 – 40 нм (мезопоры). Проведен термический анализ полисилоксана. Изучено влияние кислотности среды на извлечение Cd, Co(II), Cu(II), Ni и Zn; значения максимальной обменной емкости сорбента составили 0.81, 2.12, 2.99, 2.61 и 1.78, мМ/г соответственно.

Продолжено изучение свойств пиридилэтилированного аминопропилполисилоксана (ПЭАППС), синтезированного в 2009 году. Определена константа диссоциации функциональных групп ПЭАППС. При использовании модели химической связи установлены константы комплексообразования между ионами Cd, Co(II), Cu(II), Ni, Zn и функциональными группами ПЭАППС. ПЭАППС использован при определении ионов тяжелых металлов в водопроводной воде.

Золь-гель методом синтезированы гибридные материалы на основе полисилоксана, функционализированного аминогруппами. Эти материалы являются прекурсорами при получении многих типов функционализированных полисилоксанов, а также имеют самостоятельное значение как сорбенты для извлечения ионов переходных металлов. Аминированный полисилоксан получен реакцией сополиконденсации тетраэтоксисилана (ТЭС) и γ -аминопропилтриэтоксисилана (АПС–1), а также модифицированием γ -аминопропилтриэтоксисиланом – продукта, полученного в результате гидролиза ТЭС (АПС–2). Состав сорбентов подтвержден методами элементного анализа и ИК-Фурье спектроскопии. Содержание функциональных аминогрупп в АПС–1 и АПС–2 составило 2.95 и 3.37 мМ/г соответственно. Последний материал является мезопористым с достаточно развитой поверхностью ($99.4 \text{ м}^2/\text{г}$). Удельная поверхность АПС–1 равна $2.8 \text{ м}^2/\text{г}$. Термическое разложение материалов протекало в 3 стадии. Общая потеря массы АПС–1 и АПС–2 при 800°C составила 20.2 и 22.8 % соответственно. Высокую степень извлечения Cd, Co(II), Cu(II), Ni, Pb и Zn при их совместном присутствии из аммиачно-ацетатного буферного раствора наблюдали на полисилоксане АПС–2. Синтезированные поверхностно-модифицированные материалы обладают наибольшей селективностью к ионам кобальта и никеля.

На кафедре АХ Кубанского ГУ синтезированы производные целлюлозы, содержащие ковалентно иммобилизованные тиосемикарбазоновые фрагменты. Исследована кинетика взаимодействия субстрата и реагента, оптимизированы условия синтеза. Изучена возможность использования полученных тонкослойных фильтров для сорбционного концентрирования Cd, Co(II) и Hg(II) в динамическом режиме. Лимитирующим фактором при концентрировании в динамических условиях является скорость пропускания раствора.

Изучена возможность нековалентной иммобилизации тиосемикарбазонов тиофенового и пиколинового альдегидов на поверхности целлюлозы. Для концентрирования металлов использовали сорбенты, полученные обработкой целлюлозных фильтров 5%-ым раствором октадециламина в спирте, содержащим синтезированный реагент. Количество закрепленного соединения оценивали по содержанию серы, которое определяли рентгенофлуоресцентным методом. Содержание серы составило около 0,7%, что соответствует $0,20 \pm 0,05$ мМ реагента/г. Показано, что максимальная эффективность извлечения тяжелых металлов сорбентом в динамических условиях достигается в диапазоне pH 6 – 7. Изменение объема пропускаемого раствора от 10 до 500 мл и скорости от 1 до 2,5 мл/мин не приводит к потерям элементов на стадии их концентрирования.

На кафедре аналитической и фармацевтической химии Дагестанского ГУ иммобилизацией азо- и diaзореагентов на высокоосновных анионитах (Amberlite IRA-400, АВ-17) получены новые сорбенты, селективные по отношению к некоторым тяжёлым металлам. Изучены физико-химические свойства модифицированных сорбентов и твердофазных комплексов, образующихся при сорбции Cd, Cu, Cr, Mn, Pb и Zn. С целью установления механизма сорбции определены кинетические и термодинамические параметры процессов.

Разработаны методики химической и электрохимической модификации природного алюмосиликата и активированного угля КМ-2 с целью повышения сорбционной емкости этих материалов по отношению к различным ионам. Показано, что природный алюмосиликат, обработанный соляной кислотой, эффективно извлекает стронций и цезий из водных растворов. Обнаруженная разница в эффективности извлечения рубидия и цезия на угле, модифицированном фосфорной кислотой (ФКМ-2),

может стать отправной точкой для создания сорбентов, селективных по отношению к определенным элементам.

Изучены сорбционные свойства природной серой глины при извлечении тяжелых металлов. Выявлена необратимая аккумулирующая способность глины к токсичным элементам (Cd, Cu, Ni и Pb), что позволило предложить исследуемую глину для очистки вод различных типов.

Экстракция

На кафедре АХ Химфака МГУ в качестве альтернативы экологически опасным растворителям синтезированы и исследованы ионные жидкости на основе нефторированных анионов (в том числе – анионов доступных ПАВ; анионов производных аминокислот). Получены несмешивающиеся с водой нефторированные ионные жидкости (НФИЖ) на основе аниона лауроилсаркозината (гидрофобное производное аминокислоты глицина: компонент промышленно выпускаемого ПАВ) и катионов тетрагексиламмония (THALS), тетраоктиламмония (TOALS). Определены физико-химические характеристики THALS, TOALS, и других НФИЖ (растворимость в воде, растворимость воды в ИЖ, гидролитическая устойчивость и др.). Изучена зависимость свойств ИЖ от содержания воды. При помощи сольватохромного зонда (краситель Рейхардта) охарактеризована полярность ИЖ. Показано отсутствие мицеллообразования в водных растворах при контакте с ИЖ. Исследовано извлечение ионов металлов ИЖ с анионом замещенной аминокислоты (обладает выраженной комплексообразующей способностью). Показано, что в отсутствие дополнительных реагентов эффективно экстрагируются кадмий и свинец, менее эффективно – Ce(III), Cu(II), Fe(III) и Zn. При этом Co(II), Cr(III), Mn(II) и Ni(II) практически не извлекаются. Эффективность извлечения в целом согласуется с литературными данными о константах устойчивости комплексов N-ацилированного глицина – аналога аниона ИЖ. Изучено влияние pH, концентрации металлов, а также противоионов на эффективность экстракции. Изучена также возможность применения НФИЖ для растворения полимеров и синтеза материалов для химического анализа.

В Нижегородском ГУ разработан метод жидкофазного микроэкстракционного концентрирования примесей с диспергированием экстрагента. Применен капиллярный способ сбора экстрактов с меньшей, чем у воды, плотностью. Экспрессность метода

высока и определяется временем разделения фаз при центрифугировании, которое составляет 5–8 мин. Исследовано применение метода на реальных системах. Использованы чаще всего применяемые экстрагенты: *n*-гексан, изооктан, толуол. В качестве примесных веществ исследованы бензол, полициклических ароматических углеводороды (ПАУ), полихлорированные бифенилы (ПХБ) и хлорпроизводные ряда метана. Показано, что коэффициенты концентрирования велики и составляют 49 – 210. Пределы хромато-масс-спектрометрического обнаружения примесных веществ, достигнутые с микроэкстракционным концентрированием, находятся на уровне 10^{-4} – 10^{-5} мг/л и 10^{-5} – 10^{-6} мг/л для ПХБ и ПАУ, соответственно. Капиллярное выделение диспергированного экстрагента решает проблему использования экстрагентов малой плотности в микроэкстракции с диспергированием растворителя.

В Пермском ГУ для экстракции ионов металлов и их комплексов предложены новые трехкомпонентные системы: вода – ПАВ (неионогенные синтанолы АЛМ-10 и ДС-10, а также анионный оксифос Б) – неорганический высаливатель. Подбором высаливателей установлено, что расслаивание водных растворов ПАВ наблюдается в присутствии большого числа неорганических веществ – сульфатов аммония и щелочных металлов, фторида аммония, нитратов аммония и натрия и других. Найдены оптимальные условия получения расслаивающихся систем. Расслаивание сохраняется и при высоких содержаниях кислот и щелочей.

Показано, что высокие коэффициенты распределения ионов металлов наблюдаются при их экстракции из хлоридных растворов в системе с синтанолом АЛМ-10, а эффективность экстракции ионов элементов из тиоцианатных растворов выше, чем из хлоридных. Изучена возможность экстракции кобальта в виде комплексов с нитрозо-*R*-солью, разработана методика экстракционно-фотометрического определения кобальта в сточных водах.

В системах с оксифосом Б показана эффективная экстракция Cu(I), Fe(III), La, Sn(II) и Zr из хлоридных растворов; Mo, Re, Sc и Ti(IV) – из сернокислых растворов. Показана возможность применения водорастворимых реагентов ПАН и пирокатехинового фиолетового для экстракционно-фотометрического определения кобальта и галлия в сточных водах.

На кафедре физической и АХ ВГТА водорастворимые полимеры (поли-*N*-виниламиды, полиэтиленгликоли) применены для извлечения витаминов группы В из

водных сред. Изучено влияние природы высаливателя и полимера, продолжительности экстракции, соотношения объемов фаз, молекулярной массы полимера и его концентрации в водном растворе на количественные характеристики экстракции. Установлены механизмы комплексообразования в системах витамин группы В – водно-солевой раствор – водорастворимый полимер. Получены уравнения, описывающие зависимость коэффициента распределения витамина от концентрации полимера.

Изучена экстракция сульфазокрасителей E102, E110, E122, E124, E129 из водных растворов водорастворимыми полимерами (поли-N-виниламидами, полиэтиленгликолями). Установлено влияние природы и молекулярной массы полимера, высаливателя, pH и температуры на экстракционные характеристики красителей. Изучен механизм комплексообразования в системе краситель – водорастворимый полимер. Запатентован способ концентрирования красителя E102 полиэтиленгликолем ПЭГ-5.

На кафедре АХ Воронежского ГУ предложены эффективные экстракционные системы на основе водорастворимых полимеров: поли-N-винилпирролидон (ПВП)-водно-солевой раствор – для извлечения и разделения никотиновой и аскорбиновой кислот, а также поли-N-винилкапролактама (ПВКЛ)-водно-солевой раствор – для разделения фолиевой кислоты и рутина. Установлены характеристики межфазного распределения никотиновой, аскорбиновой, фолиевой кислот и рутина и их смесей в системах с индивидуальными экстрагентами и их смесями. Показано, что по экстракционной селективности по отношению к никотиновой, аскорбиновой, фолиевой кислотам и рутину синтетические водорастворимые полимеры располагаются в ряд: поли-N-винилпирролидон (ПВП) > поли-N-винилкапролактама (ПВКЛ) > поли-N-винил-N-метилацетамид (ПВМА). Выявлен синергетический эффект при экстракции рутина бинарными смесями растворителей. Установлено, что применение поли-N-винилкапролактама позволяет проводить безреагентную реэкстракцию витаминов за счет нагревания экстракционной системы до температуры фазового разделения. Предложены экстракционные системы на основе водорастворимых карбоцепных полимеров ряда поли-N-виниламидов для разделения двухкомпонентных смесей витаминов с использованием поли-N-пирролидона и поли-N-винилацетамида и трехкомпонентных смесей с применением поли-N-винилкапролактама.

На кафедре физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета совместно с кафедрой АХ Воронежского ГУ, кафедрой фармацевтической химии и клинической фармации Воронежской ГМА разработаны 7 методик экстракционно-хроматографического определения соединений фенольного типа (фенола, крезолов, эвгенола, ионола, синэстрола, капсаицина, агидола-2 и ирганокса-1010) в гидрофобных средах и твердых матрицах (растительных и трансформаторном маслах, полимерсодержащих материалах и каучуках) методами нормально- и обращенно-фазовой ВЭЖХ с УФ детектированием. Для экстракции веществ использовали гидрофильные растворители (изопропанол, ацетонитрил) в присутствии высаливателя – сульфата аммония и без его применения (ацетонитрил, холодная экстракция при 263 К). Для подавления образования эмульсии и повышения эффективности экстракции из гидрофобной среды в изопропанольную фазу добавляли аммиак.

На кафедре аналитической и физической химии Самарского ГТУ исследовано применение циклодекстриновых добавок для селективного извлечения функциональных производных адамантана, бензола и циклогексана из сложных по составу смесей. Показано, что комплексы моно- и дизамещенных производных адамантана с молекулами β -циклодекстринов характеризуются константами устойчивости, на 2 – 3 порядка превышающими значения констант устойчивости для других рассмотренных комплексов «гость-хозяин». Исследована устойчивость комплексов «адамантан-циклодекстрин» в зависимости от природы заместителя в адамантановом фрагменте, pH и температуры. Показано, что в присутствии производных адамантана комплексообразующая способность молекул циклодекстринов в отношении других соединений резко уменьшается.

На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ разработаны условия концентрирования токсичных органических соединений – фенилендиаминов методом мицеллярной экстракции в фазу неионных ПАВ при нагревании выше температуры помутнения: экстракция протекает в виде продуктов конденсации с 4-диметиламинокоричным альдегидом из раствора при pH 4 – 5 в присутствии сульфата натрия при 93 – 96⁰С. Степень извлечения веществ составила 80 – 90%. Преимуществами предлагаемого метода концентрирования является экологическая безопасность, простота выполнения и высокие характеристики ($D = 9 - 15$; $R = 80 - 90\%$).

На кафедре АХ Казанского ГУ с целью поиска эффективных и селективных реагентов для жидкостной и мембранной экстракции редких и рассеянных элементов синтезировано 28 новых диалкилфосфинилметиламинофосфиноксидов. Изучены их кислотно-основные свойства в водном растворе пропанола-2. Введение диалкилфосфинильной группировки к метиленовой группе снижает pK_a аминного центра в фосфиниламинах и дифосфинилдиаминных на 4 – 5 логарифмических единиц. Исследована экстракция редкоземельных элементов – Dy, Yb, Lu Sm дифосфиниламинами из кислых сред. Степень извлечения элементов из водных растворов соляной и азотной кислот не превышала 20 – 30%. Из перхлоратных сред РЗЭ экстрагировали количественно. In, Y, Ga и Sc также наиболее эффективно экстрагировали из хлорнокислотных растворов.

Исследован активный мембранный транспорт Gd, Nd, Sm и Sc аминофосфинильными соединениями через жидкие импрегнированные мембраны. Установлена возможность отделения ионов скандия от сопутствующих элементов с применением мембранной экстракции при использовании липофильных дифосфиниламинов в качестве переносчиков.

На кафедре аналитической и фармацевтической химии Дагестанского ГУ изучен состав ионных ассоциатов алкалоидов с сульфоназо в системах «ион металла – хелатообразующий реагент – органическое основание». Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов. Рассчитаны степень извлечения, коэффициент распределения и константы экстракции. Изучено влияние времени контакта фаз, состава водной фазы и природы органического растворителя на характеристики экстракции алкалоидов. Показана возможность извлечения алкалоидов (димедрола, хинина, дибазола) и их экстракционно-фотометрического определения в фармацевтических препаратах.

В лаборатории ядерно-физических и масс-спектральных методов анализа ИПТМ РАН совместно с ИФТТ РАН и Институтом элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН изучена экстракция микроколичеств Th, РЗЭ(III) и U(VI) из азотнокислых растворов растворами (N,N-диалкилкарбамоилметил)- и (N-алкилкарбамоилметил)-фенилфосфиновых кислот в дихлорэтаноле. Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов, рассмотрено влияние строения экстрагента, природы органического растворителя и состава водной фазы на эффективность

извлечения элементов. Показана возможность селективного извлечения и концентрирования элементов из азотнокислых растворов комплексообразующим сорбентом, полученным нековалентным закреплением исследованных полифункциональных фосфорорганических кислот на макропористой полимерной матрице.

Изучена экстракция микроколичеств тория и урана(VI) из азотнокислых растворов в виде комплексов с полифункциональными нейтральными фосфорорганическими соединениями – бис(дифенил-фосфорилметилкарбамоил)-алканами). Рассмотрено влияние строения экстрагентов на эффективность и селективность экстракции элементов, определена стехиометрия экстрагируемых комплексов. Показано, что образующиеся комплексы экстрагируются более эффективно, чем комплексы тех же элементов с алкиламидом $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHC}_9\text{H}_{19}$. Показана возможность селективного извлечения и концентрирования элементов из азотнокислых растворов комплексообразующим сорбентом, полученным нековалентным закреплением бис(дифенилфосфорил-метилкарбамоил)-пентана на макропористой полимерной матрице.

Другие методы

На кафедре АХ Химфака МГУ начаты исследования в области перспективного, но относительно мало развитого метода разделения веществ с использованием мембран с молекулярными отпечатками. В качестве темплатов использовали биофлавоноиды (рутин и нарингенин), в качестве подложки для полимеризации – лавсановые трековые мембраны, мономером служил метакриламид, сшивателем – триэтиленгликольдиметакрилат, порогенным растворителем – диметилформамид. Импринтированная рутином мембрана показывает фактор селективности $SF = 17$ против нарингенина (SF – отношение скоростей переноса рутина и нарингенина), а импринтированная нарингенином мембрана позволяет достаточно полно отделить его от кверцетина ($SF = 9$), скорости диффузии аналитов при этом близки к максимально возможным. Показано, что варьируя условия полимеризации, возможно получение импринтированных мембран для селективного выделения биофлавоноидов.

На кафедре АХ СПбГУ в развитие хроматомембранных методов разделения веществ разработана физико-химическая модель и математическое описание процесса хроматомембранной жидкостной хемосорбции в матрицах, модифицированных

сорбционно-активным материалом. На теоретическом и экспериментальном уровне доказано, что введение в матрицу адсорбента позволяет значительно увеличить эффективность хемосорбционного выделения аналитов.

На кафедре АХ Воронежского ГУ исследованы физико-химические свойства новых ионообменных мембран с заранее заданной (пониженной) селективностью. Проведена электродиализная деминерализация водорастворимого низкомолекулярного хитозана и молочной сыворотки. В состав электродиализаторов были включены катионообменные и анионообменные мембраны с заранее заданной (пониженной) селективностью АК-30 и АК-70 соответственно, что обеспечило более интенсивную деминерализацию, чем при использовании классических мембран с высокой селективностью.

Разработан способ разделения аминокислоты и минерального компонента, основанный на эффекте доннановского исключения электролита и явлении «облегченного» транспорта аминокислоты при диализе с использованием ионообменных мембран. Сравнительным анализом экспериментальных данных по диффузионному переносу фенилаланина и дигидрофосфата калия (хлорида натрия) через мембрану МК-40 из индивидуальных и смешанных эквимольных растворов выявлено, что сопряжение потоков приводит к уменьшению скорости массопереноса аминокислоты и минерального компонента, и к уменьшению эффективности разделения. Экспериментально подобраны оптимальные условия разделения аминокислоты и минерального компонента методом диализа. Установлено, что коэффициент разделения зависит от типа противоиона и имеет более высокие значения для сульфокатионообменной мембраны в водородной форме. Для гидродинамической интенсификации диализа рекомендованы ионообменные мембраны с геометрически неоднородной поверхностью. *Совместно с Отделом обессоливания и водоподготовки университета Бен-Гуриона (Израиль)* установлены особенности разделения ароматической аминокислоты и минеральной соли методом электродиализа с ионообменными мембранами. Показано, что в длительном непрерывном процессе деминерализации гетерогенные анионообменные мембраны подвергаются отравлению, которое доказано с использованием методов вольтамперометрии и кондуктометрии и которое необходимо учитывать и устранять для достижения эффективного разделения.

В Научно-исследовательском центре курортологии и реабилитации завершен цикл исследований, связанных с разработкой методов концентрирования гидрофильных органических веществ из водных растворов, основанных на формировании границы раздела фаз за счет изменения температуры – методов экстракционного вымораживания (ЭВ) и парофазной экстракции (ПЭ). При ЭВ аналиты извлекают путем кристаллизации водной части пробы после добавления водорастворимого экстрагента, при ПЭ – в процессе отгонки добавленного водорастворимого экстрагента при температуре, меньшей температуры кипения воды. Показаны преимущества предложенных методов по сравнению с обычными кристаллизационными методами концентрирования и газовой экстракцией соответственно. С использованием предложенных методов разработаны методики определения 1,4-бензодиазепинов в моче, кофеина в сыворотке крови, сорбиновой и бензойной кислот в масложировых эмульсиях и одноосновных карбоновых кислот $C_2 - C_6$ в природных водах.

х х х

Таким образом, российские ученые внесли и продолжают вносить весомый вклад в развитие методов разделения и концентрирования веществ – предложено большое число новых сорбентов и экстрагентов, оригинальных способов проведения концентрирования, а также ряд принципиально новых методов концентрирования.

Электрохимические методы анализа

Потенциометрия

На кафедре АХ Казанского ГУ исследовано поведение твердоконтактных потенциометрических сенсоров на основе печатных графитовых и стеклоуглеродных электродов, модифицированных полианилином и нейтральными ионофорами – тетразамещенными тиакаликс[4]аренами, в частности, поликарбоксилированными и полиаминированными тиакаликсаренами, в реакциях комплексообразования в растворах (метод пикратной экстракции) и на поверхности полианилина. Указанные соединения предпочтительно связывают катионы щелочных и щелочноземельных металлов за счет стерического блокирования мостиковых атомов серы. Комплексообразование подтверждено результатами измерения электрохимического импеданса, показавшего закономерное снижение сопротивления переноса заряда и увеличение емкости в присутствии определяемых ионов в интервале концентраций 10

мМ – 10 мкМ. Установлена возможность потенциометрического определения суммарного содержания катионов металлов и их дифференциации по заряду и склонности к гидролизу, что позволяет применить исследованные ионофоры для групповой оценки ионного состава вод и их загрязнения.

Продолжено изучение применения мультисенсорной системы для классификации объектов сложного состава, ранее использованной для разделения фруктовых соков и спиртных напитков по торговой марке и происхождению. Объекты классификации разбавляли и в них добавляли постоянное количество соли железа (III) – индикаторного иона, сигнал которого использовали для классификации. Проведено сравнение математических алгоритмов классификации фруктовых соков с целью установления факторов, определяющих число сенсоров и размер исходной выборки данных, необходимых для максимальной эффективности прогнозирования. Используются пять различных способов классификации: линейный и квадратичный дискриминантный анализ, метод частичных наименьших квадратов, обобщенная регрессия с использованием бустинга и обобщенная линейная модель. На примере 17 марок фруктовых соков показано, что при классификации по природе сока (по фрукту) наилучшие результаты прогнозирования дают квадратичный дискриминантный анализ и метод частичных наименьших квадратов, тогда как при определении производителя – линейный и квадратичный дискриминантный анализ. Установлено оптимальное число сенсоров и разбавлений сока, а также их сочетания, позволяющие достичь максимальной эффективности прогноза. Во всех вариантах наилучшим является использование трех сенсоров и промежуточного числа разбавлений – двух или трех. Увеличение числа разбавлений до четырех-пяти снижает эффективность прогноза на 10-12%. Даны рекомендации по выбору условий получения исходных данных в зависимости от задачи классификации.

На примере соевых соусов проведено изучение качества классификации для шести различных тиакаликсареновых рецепторов, отличающихся по селективности сигнала к индикаторному иону. Проведена статистическая оценка влияния отдельных факторов на классифицирующую способность мультисенсорной системы на примере разделения шести марок соевых соусов естественного брожения.

Разработаны потенциометрические твердоконтактные сенсоры для определения карбонат- и гидрофосфат-ионов на основе стеклоуглеродных электродов, покрытых

полианилином и поливинилхлоридной мембраной, содержащей диоктилфталат, тридодecilметиламмоний бромид и макроциклические ионофоры с нитрофенильными радикалами в заместителях нижнего обода. Сенсоры позволяют проводить определение 0.1 – 10 мМ анионов при рН 8.5-9.5. Коэффициенты потенциометрической селективности отклика сенсоров в отношении основных неорганических ионов, а также ацетата и цитрата составляют $10^{-3} - 10^{-1}$.

На кафедре АХ МГУ разработаны ИСЭ на анионы, основанные на ранее предложенной технике - модификации печатных электродов расплавами ионных жидкостей (ИЖ), затвердевающих при комнатной температуре, в том числе – в присутствии дополнительного реагента, обеспечивающего селективность отклика.

ИЖ исследованы как активные компоненты пластифицированных ПВХ мембран ИСЭ на нитрофенолы и лауроилсаркозинат-анион. Показана возможность определения малых содержаний моно- и динитрофенолов.

Исследованы ИЖ, содержащие краун-эфирные фрагменты в катионной части (синтезированы в Национальной химической лаборатории Индии, г. Пуна); показана принципиальная возможность их использования в мембранных ион-селективных электродах на ионы металлов.

ИЖ с нефторированными анионами: деканоат тридецилтетрагексилфосфо-ния (1) и лаурилсаркозинат тетраоктиламмония (2) – исследованы в качестве электродноактивных компонентов мембран ИСЭ, обратимых к неорганическим (NO_3^- , I^-) и органическим анионам (анионы аминокислот, салицилат ацетилсалицилат и моонитрофеноляты). Разработанные ИСЭ применены для определения йодид-иона в препарате «Йодомарин», ацетилсалициловой кислоты в препарате «Кардиомагил» и триптофана в растворе, моделирующем препарат «Инфузамин». Полученные результаты соответствуют рецептурам препаратов.

В лаборатории ионометрии Химического факультета СПбГУ продолжались исследования, направленные на расширение пределов функционирования мембранных ионоселективных электродов путем их поляризации электрическим током оптимизированной плотности. Полученные результаты обобщены и опубликованы. Предложен новый вариант барий-селективного электрода, отличающийся повышенной селективностью к ионам бария в присутствии кальция, а также в кислых растворах. Продолжена работа по кальций-селективным электродам, пригодным для измерений в

присутствии анионных поверхностно-активных веществ. Найден состав мембраны, работоспособной в растворах хлорида кальция в присутствии мицелл додецилсульфата.

На кафедре АХ Воронежского ГУ при изучении скачков потенциала на межфазных границах ионообменник – растворы органических и неорганических электролитов обосновано и экспериментально реализовано использование потенциала Доннана (ПД) в качестве аналитического сигнала для потенциометрического определения аминокислот и неорганических ионов в водных растворах. Доказано, что потенциалопределяющие протолитические реакции и ионный обмен на межфазных границах ионообменников и исследуемых растворов электролитов обеспечивает возможность использования ПД-сенсоров для количественного анализа многокомпонентных водных растворов.

На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ исследованы электроаналитические свойства медь- и свинец- селективных электродов в растворах альфа-аминокислот. Проведено потенциометрическое титрование 20 альфа-аминокислот растворами солей меди с медь-селективным электродом. Показана возможность определения гистидина, аргинина, лизина, цистеина в неразделенных смесях альфа-аминокислот.

Определены физико-химические характеристики новых электродноактивных веществ сенсоров: додецилсульфатов и тетрафенилборатов тетраалкиламмония (термическая устойчивость, соотношения реагирующих компонентов, произведения растворимости). Наименьшей растворимостью обладают тетрафенилбораты бензилдиметилтетрадециламмония ($K_s = n \cdot 10^{-13}$), додецилсульфаты бензилдиметилдодециламмония, диметилдистеарилламмония ($K_s = n \cdot 10^{-10}$).

Оценены электроаналитические и операционные свойства потенциометрических сенсоров на основе органических ионообменников: интервал линейности электродных функций $n \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-6}$ М, дрейф потенциала 1 – 2 мВ/мес, срок службы – 6 мес. Сенсоры применяют для определения основного вещества в ряде лекарственных препаратов методом потенциометрического титрования.

Установлены зависимости коэффициентов проницаемости, диффузии, потока ионов от времени, природы и концентрации диффундирующих веществ, природы порообразователей, толщины мембран в условиях диффузионного массопереноса при исследовании транспортных процессов молекулярных сит на основе хлоридов алкилпиридиния.

На кафедре АХ Дальневосточного ГУ предложена методика определения дитерпеновых алкалоидов в экстрактах растительного сырья с использованием потенциометрического титрования в неводных средах без предварительного разделения и выделения индивидуальных соединений.

На кафедре АХ Уральского ГУ исследована возможность применения ПЭАППС в качестве модификатора угольных паст медьселективных электродов. Изучено влияние состава паст (в частности, природы связующего пасту низкомолекулярного органического вещества – парафинового масла (ПМ), дибутилфталата (ДБФ) и трикрезилфосфата (ТКФ)) на электрохимические характеристики электродов. Показано, что диапазон рН, в котором исследуемые УПЭ сохраняют значение ЭДС постоянным, зависит от природы связующего пасту соединения и в случае ДБФ – от содержания модификатора в пасте. Определены область линейности, крутизна электродной функции, предел обнаружения. Показано, что даже немодифицированные УПЭ обладают откликом на ионы меди (II) (что находится в соответствии с литературными данными). Однако, введение модификатора в состав пасты заметно расширяет область линейности электродной функции за счет понижения предела обнаружения. При этом электроды на основе ДБФ и ТКФ в целом по своим характеристикам уступают электродам на основе ПМ. Все исследуемые электроды обладают сверхнернстовской крутизной электродной функции. Установлено, что наилучшими свойствами обладает УПЭ, состав которого ПЭАППС(10.0%) : графит(60.0%) : ПМ(30.0%), для которого область линейности и крутизна основной электродной функции составляют 10^{-7} - 10^{-2} моль/дм³ и 45.9 ± 0.9 мВ/рCu соответственно, предел обнаружения – 1.0×10^{-7} моль/дм³. Время отклика электродов не превышает 7 минут. Коэффициенты потенциометрической селективности ($-\lg K_{i,j}$) составляют 7.68 (Na⁺), 7.43 (K⁺), 4.27 (Ca²⁺), 6.38 (Ni²⁺), 5.42 (Co²⁺), 5.18 (Zn²⁺), 6.36 (Mg²⁺), 4.96 (Mn²⁺), 7.13 (Pb²⁺), 7.10 (Cd²⁺). Электрод проявляет высокую селективность по отношению к ионам меди (II) и апробирован в качестве индикаторного при титриметрическом определении меди (II) в растворе с потенциометрической фиксацией конечной точки титрования. В качестве титрантов использован раствор диэтилдитиокарбамата натрия (Na-ДДТК). Относительная погрешность определения не превышает 1.85% вплоть до концентрации меди $\sim 10^{-5}$ моль/дм³. Показана принципиальная возможность проведения титриметрического определения ионов меди (II) по реакции с ЭДТА, но время титрования значительно

увеличивается по сравнению с титрованием Na-ДДТК. Показана возможность применения созданного УПЭ, модифицированного ПЭАППС, для определения меди (II) методом добавок в пробе речной воды. Результаты ионометрического определения меди (II) хорошо согласуются с данными метода ААС.

Методом твердофазного синтеза получены ниобаты, танталаты и ванадаты двухвалентных металлов, содержащие катионы тяжелых металлов (свинца, меди, никеля, кадмия, цинка). Проведена рентгенографическая аттестация образцов состава $Me_{4-x}Me'_xM_2O_9$, $Me_4Me'_2M_2O_{11}$, $Me_2M_2O_7$, $Pb_2M_2O_7$, $Ni_{4-x}Ti_{x/2}Nb_2O_9$, где Me – Ca, Sr, Ba; Me' – Ni, Cu, Cd, Zn; M – Nb, Ta, V. Никель-, кадмий- и цинксодержащие твердые растворы исследованы методами колебательной спектроскопии ИК-Фурье и комбинационного рассеяния света. Характер спектров согласуется с результатами РФА. Анализ спектров позволил выявить некоторые структурные особенности сложных оксидов. Образцы составов $Sr_{4-x}Cu_xNb_2O_9$, $Sr_4Cu_2Nb_2O_{11}$, $Sr_{4-x}Cd_xNb_2O_9$, $Ni_4Nb_2O_9$ аттестованы по гранулометрическому составу с использованием лазерного анализатора распределения частиц Shimadzu SALD-7101. Наименьшие размеры (5-10 мкм) частиц имеют кадмийсодержащие твердые растворы. Синтезированные материалы использованы в качестве основы для получения ИСЭ. Следует выделить медьселективные электроды на основе $Sr_4Cu_2Nb_2O_{11}$ с инертной матрицей ПВХ. Для этих ИСЭ область линейности ОЭФ составила $10^{-5} - 10^{-1}$ моль/л, крутизна $30,8 \pm 1,2$ мВ/рС, предел обнаружения $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, время отклика 5-7 минут, рабочая область рН 3,9 – 5,3. Коэффициенты селективности к ионам тяжелых металлов (никель, цинк, кадмий) составили 0,02 – 0,03.

На кафедре аналитической и фармацевтической химии Дагестанского ГУ разработан способ определения борной кислоты в электролитах гальванической ванны, включающий измерение потенциала стеклянного рН-электрода относительно хлорид-серебряного электрода сравнения и определения по его величине концентрации борной кислоты методом градуировочного графика. При этом в качестве градуировочного графика использовали зависимость потенциала E от $-\lg a_{H_3B O_3}$ в интервале отклика стеклянного электрода, соответствующего нернстовской функции.

Разработан способ определения концентрации железа (II) в электролитах железнения, включающий измерение потенциала стеклянного рН-электрода относительно хлорид-серебряного электрода сравнения и определение по его величине

концентрации ионов Fe^{2+} методом градуировочного графика, при этом в качестве градуировочного графика использовали зависимость потенциала E от $-\lg a Fe^{2+}$ в интервале отклика стеклянного электрода, соответствующего нернстовской функции.

Разработан «медьселективный электрод», мембрана которого включает электродноактивный компонент амберлит IRA-400 – цинкон, пластификатор – диоктилфталат и склеивающий материал – поливинилхлорид, отличающаяся тем, что электродноактивный компонент содержит соединение с формазановыми циклами, образующими хелаты с медью(II). Апробирована возможность потенциометрического определения меди с помощью этого хемосенсора.

В Уральском ГЭУ в продолжение работ, посвящённых развитию простого, экспрессного, не требующего дорогостоящего оборудования и расходных материалов потенциометрического метода оценки антиоксидантной активности (АОА), этот метод использован для мониторинга окислительного стресса в организме человека с целью выявления различных патологий; исследования токсичности наночастиц, определения АОА пищевых продуктов, биологически активных добавок и лекарственных средств, контроля этого параметра в технологических процессах. Разработана методика определения оксидант/антиоксидантной активности клеточного материала в присутствии наночастиц магнетита и благородных металлов. Показана существенно более высокая токсичность в наноразмерном состоянии даже тех веществ, которые при действии частиц микрометрового диапазона являются относительно биологически инертными. Подвергнута сомнению гипотеза об отсутствии физиологических механизмов распознавания наночастиц и реакции на их поступление в организм. Совместно с ЗАО «Центр семейной медицины» продолжался набор данных для установления референтных значений ОА/АОА как диагностического показателя патологий репродуктивной системы мужчин «ОА/АОА семенной жидкости». Полученные результаты будут использованы для создания базы данных по токсикокинетике, токсикодинамике и метаболическому воздействию наночастиц на клеточном уровне, для разработки критериев диагностики специфических и неспецифических эффектов действия наноматериалов, экспертной базы данных для обоснования диагностических критериев антиоксидантной активности эякулята при различных видах патологии репродуктивной функции мужчин, нормативных документов и методических рекомендаций для организации безопасных работ в области

наноиндустрии и использования наноматериалов, и для разработки и организации на ФГУП «НПО Автоматики» производства электрохимических анализаторов для мониторинга здоровья человека с использованием нового поколения химических и биосенсоров, содержащих наноматериалы.

Предложен новый неинвазивный метод оценки АОО/ОА кожи человека.

Вольтамперометрия и полярография

На кафедре АХ Казанского ГУ предложен новый способ изготовления ХМЭ с каталитическим откликом на основе наноструктурированных частиц благородных металлов для вольтамперометрического определения микроколичеств различных органических соединений. Для формирования наночастиц палладия или золота на поверхности ХМЭ электрод из стеклоуглерода модифицировали самоорганизующимся монослоем цистамина. Включение частиц палладия и золота в состав композита на основе монослоя цистамина приводит к увеличению каталитической активности благородных металлов при окислении дофамина и мочевой кислоты. Причем наибольшую активность проявляет ХМЭ с наночастицами золота. Разность потенциалов пиков окисления дофамина и мочевой кислоты на таком ХМЭ составляет 200 мВ, что позволяет проводить одновременное определение этих соединений. Предложен способ селективного определения дофамина и мочевой кислоты при совместном присутствии на этом ХМЭ. Зависимость каталитического тока от концентрации аналитов линейна в интервале (1.0 мМ – 0.1 мкМ и (5.0 мМ – 1.0 мкМ для дофамина и мочевой кислоты соответственно. Использование электрокаталитического отклика модифицированного электрода по сравнению с немодифицированным позволяет снизить нижнюю границу определяемых содержаний на 1-2 порядка. Кроме того, осаждение наночастиц металлов на поверхность стеклоуглерода, модифицированного самоорганизующимся монослоем цистамина, способствует повышению стабильности каталитического отклика ХМЭ. Разработанные способы определения биологически активных веществ использованы в анализе модельных систем и биологических жидкостей.

Разработан способ получения полимерной пленки на основе комплекса NiTsPc^4 (poly-NiTsPc, где Pс - фталоцианин) на поверхности стеклоуглерода. Процесс электрополимеризации протекает в результате многократного циклического изменения потенциала в щелочных растворах (например, на фоне 0.1М NaOH). Лучшими свойствами обладает пленка, полученная при циклическом изменении потенциала в

области от 0.0 В ÷ +1.0 В в течение 15 циклов, именно в этих условиях образуются радикалы OH^\bullet , которые инициируют процесс электрополимеризации NiTsPc^{4-} и играют главную роль в формировании кислородных мостиков, соединяющих центральные атомы комплексов.

Исследовано электрохимическое поведение серосодержащих аминокислот (цистеина, цистина и метионина) на ХМЭ с пленкой poly-NiTsPc . Разработаны методики вольтамперометрического определения серосодержащих аминокислот на ХМЭ с пленкой poly-NiTsPc . Показана возможность селективного определения аминокислот с низкими границами определяемых содержаний: до 0.5, 2.0 и 10 мМ для цистеина, метионина и цистина соответственно. Использование проточно-инжекционного анализа с электрохимической детекцией на ХМЭ с пленкой poly-NiTsPc привело к повышению чувствительности определения аминокислот (нижняя граница определяемых содержаний составляет 0.6 - 0.8 наномоль), воспроизводимости и стабильности электрокаталитического отклика ХМЭ.

Предложен новый способ модификации поверхности стеклоглерода наночастицами серебра, получаемыми *in situ* в реакции восстановления ионов серебра, ключенных в комплекс с ионофорами на основе производных тиакаликс[4]арена с катехольными фрагментами в заместителях нижнего обода. В результате происходит образование наночастиц серебра размером 4-11 нм (в зависимости от концентрации реагентов и условий их осаждения на поверхности электрода), которые проявляют электрокаталитический отклик в реакциях катодного восстановления пероксида водорода, иодид-ионов и допамина. Благодаря особенностям поведения тиакаликсаренового рецептора, склонного к автоагрегации в водно-органических средах, достигается высокая степень однородности распределения наночастиц на поверхности электрода, что определяет высокую воспроизводимость результатов измерения. Присутствие наночастиц серебра, а также вклад тиакаликсаренов в достижение требуемых размерных характеристик образующихся частиц и их распределение на электроде подтверждено с помощью трансмиссионной спектроскопии. Разработаны способы определения пероксида водорода в интервале концентраций 1.0 мкМ – 10 мМ, иодид-иона 10 мкМ – 1 мМ и допамина 1 нМ – 0.1 мМ. Определению допамина не мешают аскорбиновая и мочева кислота в концентрациях до 1 мМ. Электрохимические сенсоры на основе электродов, модифицированных наночастицами

серебра в каликсареновой матрице, демонстрируют высокую обратимость редокс-реакций, обусловленную обменными внутрисферными реакциями между элементарным серебром и катехольными фрагментами заместителей при отсутствии существенных диффузионных потерь медиатора при многократном циклировании потенциала. Установлено влияние конфигурации тиакаликсарена на характеристики определения окисляющихся органических соединений.

Синтезированы наноразмерные агрегаты поликарбокислированных тиакаликс[4]аренов, модифицированных феноксазиновыми красителями, проявляющими электрокаталитические свойства в реакциях окисления фенолов и тиолов, в том числе, продуктов ферментативных превращений соответствующих эфиров. Показано, что по сравнению с адсорбцией мономерных форм красителей и их электрополимеризацией использование синтезированных наноразмерных матриц для модификации стеклоуглерода повышает удельную концентрацию центров переноса заряда при сохранении диффузионной проницаемости поверхностного слоя для низкомолекулярных соединений. Показана возможность использования электродов, модифицированных наноразмерными формами нейтрального красного, в составе биосенсоров для определения аттомольных количеств ДНК и интеркаляторов ДНК по изменению тока пика окисления медиаторов электронного переноса.

Разработаны методики определения кверцетина, гидрохинона, аскорбиновой кислоты, допамина в интервале концентраций 1.0 мкМ – 10 мМ. Разработаны способы вольтамперометрического определения исследуемых липофильных антиоксидантов, характеризующиеся простотой, экспрессностью и надежностью. Оценено содержание ионола и α -токоферола в растительных и технических маслах, лекарственных препаратах и косметических средствах. Полученные результаты позволяют рекомендовать методики для лабораторий пищевой и фармацевтической промышленности и экспертных лабораторий по контролю качества продукции.

Бис-дитиофосфоновые кислоты необратимо окисляются на стеклоуглеродном электроде при потенциале 800 мВ на фоне 0.1 М NaClO₄ в ацетонитриле; установлены нижние границы и динамический диапазон определяемых содержаний.

Найдены условия вольтамперометрического определения ретинола в водной среде в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) на фоне 0,1 М LiClO₄. Наилучшие характеристики аналитического сигнала получены в присутствии 0,11 мМ

додецилсульфата натрия. Градуировочный график линеен в диапазоне 29.4-980 мкМ, а предел обнаружения составляет 15 мкМ ретинола. Показано, что использование ПАВ позволяет снизить пределы обнаружения, расширить диапазон линейной зависимости тока окисления от концентрации ретинола, а также перейти к анализу в водной среде. Найдены условия экстракции ретинола из пищевых продуктов. Количественное извлечение достигается при однократной экстракции в течение 10 мин при соотношении масло : ацетонитрил 1:2. На основе полученных результатов разработан способ вольтамперометрического определения ретинола в лекарственных формах, косметических средствах и пищевых продуктах в присутствии ПАВ, которые можно рекомендовать для контроля качества продукции.

Предложен способ вольтамперометрического определения куркумина в специях. Показано, что куркумин окисляется на стеклоуглеродном электроде на фоне 0.1 М LiClO₄ в спирте при потенциале 0.74 В. Градуировочный график линеен в диапазоне 9.9 мкМ – 0.17 мМ куркумина, предел обнаружения составляет 4.1 мкМ. Проведено определение куркумина в модельных растворах. Величина относительного стандартного отклонения не превышает 0,05. Показано, что однократная экстракция спиртом позволяет проводить количественное извлечение куркумина из специй.

Созданы электроды, модифицированные многослойными углеродными нанотрубками (УНТ), для вольтамперометрического определения природных полифенолов: флавонолов, катехина, танина, пропилгаллата. Поверхность электродов охарактеризована методом атомно-силовой микроскопии. Модифицирование приводит к структурированию поверхности электродов и значительному увеличению ее шероховатости (в 190 раз). Слой УНТ состоит из рядов крупных агрегатов высотой около 300 нм.

Найдены условия вольтамперометрического определения природных полифенолов. Исследуемые соединения электрохимически активны в доступной области потенциалов на фоне фосфатного буферного раствора рН 7.4. Использование модифицированного электрода приводит к значительному снижению перенапряжения аналитов (на 100-300 мВ) и увеличению токов окисления, что, в свою очередь, позволяет понизить пределы обнаружения и расширить диапазоны определяемых содержаний полифенолов. Проведено определение полифенолов в модельных растворах, правильность результатов оценена по методу “введено” – “найдено”. Разработанный подход характеризуется

надежностью получаемых результатов, простотой, экспрессностью и использован для определения действующего вещества в лекарственных формах рутина, кверцетина и таксифолина.

На кафедре АХ МГУ предложена новая процедура создания наноструктурированной поверхности углеродных электродов, модифицированных атомами ртути, сочетающая предварительное (*ex situ*) и непосредственное (*in situ*) формирование ртутного покрытия (несколько монослоев) с градиентным изменением потенциалов электролиза и успокоения, существенно повышающая эффективность инверсионного вольтамперометрического (ИВ) анализа.

На примере определения компонентов модельной системы Cd (II) – Pb (II) – Cu (II) показана возможность расширения числа определяемых ионов металлов в одной пробе до пяти и более методами ступенчатой, дифференциально-импульсной, квадратно-волновой и синусоидальной компьютеризированной ИВ с использованием фона – NH₄Cl, pH 2-9, градиентного однократного формирования ртутно-графитового электрода (РГЭ), потенциалов группового концентрирования компонентов и оптимизации аналитических сигналов (АС). Показаны преимущества временной селекции АС и высоких скоростей модулированных разверток напряжения при измерениях на РГЭ. Аналитические возможности указанных подходов реализованы при анализе имитатора природной воды ОК МСВК1-4 (5 компонентов) и реальных проб вод, воздуха, почв и пищевых продуктов.

Разработана методика последовательного определения на РГЭ микроколичеств марганца, цинка, кадмия, свинца и меди в глубинных океанических водах непосредственно на борту научно-исследовательского судна. Измерения проводили последовательно в одной и той же пробе воды. Полученные данные использованы в морской гидрогеологии при поиске рудных месторождений на дне Атлантического океана.

Создан роботизированный приборно-методический комплекс для вольтамперометрического анализа и проведения исследований в области электроаналитической химии, включающий вольтамперометрический анализатор «Экотест-ВА» (ООО «Эконикс-Эксперт», РФ), автосамплер АК-3 и комплект датчиков (малогабаритный универсальный вращающийся дисковый электрод с заданием числа оборотов, с ЭВМ; улучшенный импрегнированный графитовый электрод с низким

остаточным током, датчик «3 в 1», позволяющий осуществлять высокоэффективную замену растворов на разных стадиях вольтамперометрического цикла без размыкания электрохимической цепи). Комплекс обеспечивает повышение производительности труда как на стадии пробоподготовки, так и на стадии измерения аналитических сигналов, а также возможность проведения научных исследований в автоматическом режиме. Комплекс апробирован при определении марганца, селена, йода, свинца, кадмия и меди в природных, промышленных объектах и пищевых продуктах.

На кафедре АХ Дальневосточного ГУ подобраны условия определения азитромицина дигидрата методом вольтамперометрии с использованием стеклоуглеродного электрода.

На кафедре АХ Воронежского ГУ предложен способ амперометрического определения хлорид-ионов в системах, содержащих глицин или аланин, комплексы аминокислот с ионами меди, а также избыток соли меди по току восстановления ионов Ag^+ на Pt электроде. Минимально определяемая концентрация хлорид-ионов $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

На кафедре физической и АХ и кафедре безопасности жизнедеятельности Национального исследовательского инновационного Томского ПУ исследованы электрохимические свойства глутатиона, цистеина, метионина, липоевой кислоты в зависимости от материала электрода, природы фонового электролита, pH раствора, наличия ионов металлов. Найдены условия определения тиоловых соединений : pH 9.18, фоновый электролит – боратный буфер – и РПЭ. Определены физико-химические параметры восстановления глутатиона, цистеина, метионина, липоевой кислоты на РПЭ. Показано, что ионы металлов (Hg (II), Си (II)) образуют устойчивые комплексы с глутатионом. Предложены схемы окисления - восстановления тиоловых соединений в присутствии ионов ртути и меди. Установлены составы и определены константы устойчивости комплексов $\text{Hg}(\text{GS})_2$ и $\text{Hg}_2(\text{GS})_2$ методами потенциометрии и спектрофотометрии. Исследованы антиоксидантные свойства глутатиона, цистеина, метионина, липоевой кислоты методом катодной вольтамперометрии (ВА) с использованием реакции электровосстановления кислорода. Предложены схемы взаимодействия тиоловых соединений с кислородом и его радикалами. Проведены сравнительные определения антиоксидантных свойств тиоловых соединений методом спектрофотометрии. Выявлены наиболее активные соединения.

Найдены условия ВА определения ароматических amino-, нитро-, гидроксисоединений и соединений с конденсированными бензольными ядрами на стеклоуглеродном электроде. Определены диапазоны потенциалов пиков аналитических сигналов при одинаковых условиях (фоновый электролит 0,1М Na₂HPO₄, индикаторный электрод - стеклоуглеродный и ртутно-пленочный) для ароматических соединений, содержащих amino- (0,64 ... 0,8 В), нитро- (-0,65...0,85В) и гидроксигруппы (0,4...0,6В), а также для соединений с конденсированными бензольными ядрами (0,95-1,05В).

Исследовано влияние УФ облучения растворов оксикислот при проведении электроконцентрирования селена (IV) с целью устранения мешающего влияния кислорода на ВА сигнал селена при его определении методом катодной ИВА. Обнаружено резкое увеличение сигнала селена, что связано с фотокаталитическим воздействием УФО не только на фоновый раствор, но и на электрод, содержащий селенид ртути.

Предложен новый тип органо-модифицированных электродов, которые готовят путем модифицирования графитовых электродов (ГЭ) солями арилдиазония. Изучено влияние различных заместителей тозилатных солей арилдиазония на ВА определение водорастворимых витаминов группы В, С и флавоноидов. Аналитические сигналы данных веществ зависят от природы заместителя модификатора, увеличиваясь в ряду ГЭ-Аг-NO₂ < ГЭ-Аг-NH₂ < ГЭ-Аг-COOH, а также от порядка нанесения тозилатной соли арилдиазония и ртути (II) на поверхность твердого электрода. Погрешность определения витаминов группы В на органо-модифицированных электродах ниже, чем на графитовых, и составляла 18%. При совместном присутствии различных микроэлементов и органических веществ погрешность не превышала 12 %.

Разработан способ получения ансамбля золотых микроэлектродов (МЭА) на композитной основе путем электроосаждения золота на углеродсодержащий ансамбль микроэлектродов. Разработана методика регенерации таких электродов, состоящая в их выдерживании в растворе 0,001 М KCl при потенциале +(1,0...1,2) В в течение 20 с.

На кафедре АХ Кубанского ГУ изучено поведение ряда новых соединений класса формазапов в качестве органических реагентов для определения токсичных металлов. Исследована возможность их использования в ВА анализе. Получены аналитические сигналы, соответствующие формазану и формазанату меди при использовании планарной трехэлектродной системы, с учетом различной растворимости изучаемых соединений в

водной и органической среде, а также возможности адсорбции на графитсодержащей поверхности. Сигнал формазаната меди зависит от концентрации меди в растворе, является селективным и в дальнейшем может быть использован для разработки методики определения меди в водах методом ВА.

В ИИХ СО РАН проведена диагностика новых функциональных материалов методом ВА твердых фаз и растворов. Исследовано электронное состояние атомов иридия и вольфрама в синтезированном гетерокомплексе Ir с лакунарными полиоксоанионами типа кеггина состава $(W_4N)_4[PW_{11}Ir(H_2O)O_{39}]$. Установлено, что валентное состояние W и Ir в комплексе соответствует шести и трем положительным зарядам соответственно. Четыре окислительно-восстановительных пары достоверно наблюдаются на циклических вольтамперграммах. Для каждой редокс-пары определены константы скорости электродных реакций и число участвующих в них электронов, что позволило предложить последовательность электрохимических реакций. Изучено электрохимическое поведение уникального двенадцатиядерного кластерного соединения $M_n[Re_{12}(\mu_6-C)S_{17}(CN)_6]$ (M-щелочной металл; n=6, 8). Показано, что изменение редокс-состояния анионной части кластера сопровождается скачкообразным изменением длины связи между двумя шестиядерными $\{Re_6\}$ углеродцентрированными узлами биоктаэдрального фрагмента $[Re_6-C-Re_6]$ кластера. Исследованы электрохимические свойства комплекса железа с цикламом $[cis-[Fe(cyclam)Cl_2]Cl]$ и соединения включения $\{Fe(cyclam)Cl_2@CB[8]\}Cl$ после капсулирования его в кавитанд кукурбит[n]урил. Характерно выраженный анодный сдвиг потенциала пары Fe^{3+}/Fe^{2+} «хозяина» свидетельствует о том, что восстановленная форма «гостя» стабилизируется кукурбитурилом CB[8].

В Уральском ГЭУ на основании электрохимического изучения адсорбции наночастиц серебра на углеродной подложке получена новая информация о последовательном формировании адсорбционного слоя из электрохимически активных наночастиц и менее активных агрегатов серебра. Адсорбированные наночастицы формируют первый пик тока окисления металла, а их агрегаты – второй, более положительный анодный пик. В ходе электрохимических и микроскопических исследований установлена корреляция между размером (степенью агрегации) частиц металла, их организацией на поверхности и процессами разряда-ионизации.

Выбраны условия концентрирования и определения цинка, свинца, кадмия на толстопленочных углеродсодержащих электродах, модифицированных наночастицами висмута (ТУЭ/ $\text{Bi}_{\text{нано}}$), и мышьяка и меди – на толстопленочных углеродсодержащих электродах, модифицированных наночастицами золота (ТУЭ/ $\text{Au}_{\text{нано}}$).

Создан лабораторный образец диагностической системы с использованием магнитных наночастиц для определения патогенных микроорганизмов без использования ферментов с максимально широким спектром идентификации микрофлоры. Проведены её испытания на реальных биологических объектах для диагностики сальмонеллы. Для упрощения иммуноанализа и сокращения времени его проведения исследуется возможность использования электрохимически активной органической метки для наномаркёров. Разрабатываемые способы определения патогенных микроорганизмов, сенсоры и устройства для их реализации не имеют аналогов в России и за рубежом.

Амперометрия

В Уральском ГЭУ разработан хроноамперометрический метод определения антиоксидантной активности, обладающий большей чувствительностью, чем потенциометрический метод. В качестве источника информации использовали ток окисления $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, образующегося в результате реакции антиоксидантов с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Начаты исследования, направленные на получение полимера с молекулярными отпечатками (ПМО), комплементарного к молекулам креатинина, для повышения селективности его определения с помощью толстопленочного электрода, модифицированного наночастицами NiO (ТУЭ/ NiO). ПМО на основе сшитой дивинилбензолом акриловой кислоты может быть использован для выделения креатинина из модельных растворов, имитирующих сыворотку крови человека, в режиме твердофазной экстракции с последующим его хроноамперометрическим определением.

Кулонометрия

На кафедре АХ Казанского ГУ найдены стехиометрические коэффициенты реакций электрогенерированных гексацианоферрат(III)-ионов с синтетическими фенольными соединениями – производными ионола и α -токоферолом. Предложены соответствующие схемы реакций. Проведено определение фенольных антиоксидантов

(ФАО) в модельных растворах по реакции с гексацианоферрат(III)-ионами. Найдены рабочие условия экстракции ионола и α -токоферола из растительных и технических масел с помощью ацетонитрила. Количественное извлечение достигается при однократной экстракции в течение 15 мин при соотношении масло : ацетонитрил 1:2,5. ФАО необратимо окисляются на СУ электроде на фоне 0.1 М LiClO₄ в ацетонитриле. Установлены нижние границы и диапазоны определяемых содержаний ФАО.

Установлено, что бис-дитиофосфоновые кислоты, содержащие арильные заместители у атомов фосфора, количественно взаимодействуют с электрогенерированными галогенами в условиях гальваностатической кулонометрии. Найдены стехиометрические коэффициенты реакций и предложены схемы реакций. Оценена интегральная антиоксидантная емкость (АОЕ) аналитов по реакции с электрогенерированным бромом. Показано, что большую АОЕ проявляют бис-дитиофосфоновые кислоты с ионольными фрагментами в своей структуре.

В ГЕОХИ РАН для потенциостатического кулонометрического определения золота в присутствии Ag(I) предложен раствор фонового электролита состава 0,8М KNO₃+0,2М NH₄OH. Установлена область рН, потенциал электролиза, найдены методические решения для определения Au(III) с погрешностью на уровне десятых долей процента до соотношения Ag(I)/Au(III)= 3/1.

На кафедре АХ СПбГУ в развитие предложенного ранее метода инверсионной кулонометрии теоретически обоснован метод прямой переменноточковой кулонометрии с расчетом полного количества электричества по кулонометрической константе. Начаты исследования возможности определения этим методом органических соединений (на примере системы хинон - гидрохинон). Найдены значения кулонометрических констант хинона и гидрохинона, установлена их корреляция с коэффициентами диффузии этих веществ. На примере инверсионно-кулонометрического определения ртути, меди, свинца, кадмия и цинка в водных средах показана перспективность использования для этих целей печатных микроэлектродов. Предложен и обоснован способ нахождения кулонометрической константы.

Кондуктометрия

На кафедре АХ Воронежского ГУ изучено влияние различных сред на определение сульфат ионов высокочастотным титрованием, в отсутствии и присутствии аминокислот. Установлено, что определение сульфат ионов необходимо проводить в

щелочной среде раствором хлорида бария. Наличие аминокислот изменяет форму кривых титрования, но не влияет на точку эквивалентности. Возможно определение $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л сульфат ионов.

Другие электрохимические методы

На кафедре аналитической и физической химии Самарского ГТУ предложены новые методики локального электрохимического анализа гетерогенных и гомогенных сплавов, отличающиеся экспрессностью и не требующие использования СО. Разработаны методики для оценки распределения фаз в эвтектических и эвтектоидных структурах сплавов, а также способ оценки их электронной структуры. Методики найдут широкое применение в практическом металловедении и физике металлов и сплавов.

В ИПМ УрО РАН развиты теоретические основы метода интегрального электрохимического контроля состава и свойств металлических покрытий (ИЭК), предложенного авторами ранее, разработаны новые методики и устройства ИЭК. Построены модели электрических полей в прижимных ячейках (ПЯ) различных конструкций. Показано, что процесс электрохимического растворения покрытий в ПЯ может рассматриваться в рамках приближенного аналитического метода описания массопереноса при протекании электрохимического процесса на металлическом электроде, являющемся дном цилиндрического канала в диэлектрическом материале. Установлено, что изменение геометрических параметров канала растворения металлопокрытий и свойств солевого слоя на поверхности электрода вызывает перераспределение токов, протекающих через дно и стенки канала, что приводит к неравномерному изменению его диаметра. Непостоянство свойств прианодной части раствора электролита, включая эволюцию блокирующих поверхностных пленок и концентрационные изменения у стенок канала, приводит к эффектам его расширения либо сужения, которые необходимо компенсировать автоматической корректировкой тока растворения при кулонометрическом контроле состава и свойств покрытий. Результаты завершают крупный этап НИР по теме «Разработка прецизионных методов тестирования новых материалов и технических систем для энергетики, высокоэффективных химических процессов и нанотехнологий».

Развитие ЭМА в нашей стране идет по направлениям, которые в принципе совпадают с мировыми тенденциями в этой области АХ. Основные достижения и их новизна связаны с разработкой электродов, специфический и чувствительный отклик которых на аналит достигается за счет использования различных модификаторов. Модификация проводится либо с применением новых соединений, обладающих необходимыми функциями, либо с помощью усовершенствования технологии покрытия электродов-сенсоров (в том числе наноразмерными частицами). Эти исследования соответствуют мировому уровню. Успехи в области ЭМА также связаны с объектами исследования и анализа, особенно с теми, которые определяются задачами биологии и медицины. И здесь уровень работ соответствует передовому уровню, наблюдаемому сейчас за рубежом. Следует отметить, что не все организации представили результаты своих разработок, если судить по числу известных лабораторий и публикациям в печати.

Химические сенсоры

В течение 2010 г. продолжались работы по созданию, исследованию и применению химических сенсоров, некоторые примеры этих работ приводятся ниже.

*На кафедре АХ Химфака МГУ разработаны амперометрические микросенсоры для определения пероксида водорода путем электросинтеза берлинской лазури на поверхности микроэлектродов новой конструкции. Разработан импульсный метод электросинтеза берлинской лазури. Изучена морфология получаемых покрытий; измерена толщина пленок катализатора, оптимальных с точки зрения аналитических характеристик сенсоров. Изучено влияние буферных слоев гексацианоферрата никеля на стабильность покрытий берлинской лазури и аналитические характеристики микросенсоров на их основе. Предложен способ структурирования берлинской лазури за счет предварительного синтеза макропористого золота на поверхности микроэлектродов. Показана применимость микросенсоров для определения пероксида водорода непосредственно в биологических объектах, в частности, в непрерывном режиме измерены скорости распада пероксида водорода, катализируемого цитохромоксидазами из митохондрий сердца быка и бактерии *R. sphaeroides* и скорость генерации пероксида водорода субмитохондриальными частицами. Путем иммобилизации лактатоксидазы поверх микроэлектродов, модифицированных берлинской лазурью, создан биосенсор на лактат. Разработана конструкция*

микроэлектрода со встроенным хлоридсеребряным электродом сравнения, работающего по двухэлектродной схеме с любым коммерчески доступным потенциостатом. Получено несколько типов микросенсоров для определения пероксида водорода, обладающих следующими достоинствами: низким пределом обнаружения (до $8 \cdot 10^{-9}$ М), высоким коэффициентом чувствительности (до $2.6 \text{ А} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$), широким диапазоном линейности градуировочного графика (от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М), высокой стабильностью (постоянный сигнал более 3 ч); создан биосенсор на лактат с нижней границей определяемых содержаний 0.5 мкМ и коэффициентом чувствительности $0.5 \text{ А} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Разработана методика определения пероксида водорода в биологических системах. Показано, что при помощи микросенсоров можно регистрировать в непрерывном режиме даже небольшие изменения концентрации пероксида водорода.

На кафедре физической и АХ Воронежской ГТА сформирована мультисенсорная система для оценки состава равновесной газовой фазы над биологическими пробами и обработки аналитической информации методом главного компонента. Предложен массив пьезосенсоров с тонкими пленками кислотно-основных индикаторов и алгоритм регистрации их откликов для отдельного определения аминов различного строения в смеси.

Разработан доступный способ нанесения наноструктурированных гальванопленок серебра и палладия на электроды пьезокварцевого резонатора, которые высокоэффективны в качестве сорбентов и основы для хемоактивных или нестабильных пленок.

Разработан масс-чувствительный сенсор с покрытием из многостенных углеродных нанотрубок, функционирующий в широком диапазоне расхода газового потока ($10\text{-}250 \text{ см}^3/\text{мин.}$).

На кафедре физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета совместно с кафедрой АХ Воронежского ГУ, кафедрой фармацевтической химии и клинической фармации Воронежской ГМА изучены возможности цифровой микрофотографической регистрации эффектов набухания гранул полиакриламида и поливинилового спирта для количественного определения воды в водно-спиртовых смесях.

В РХТУ им. Д.И. Менделеева разработан новый чувствительный элемент (ЧЭ) на Mg^{2+} на основе электростатически иммобилизованного реагента магнезон ИРЕА в отвержденный желатиновый гель, закрепленный на триацетилцеллюлозной матрице. ЧЭ позволяет осуществлять быстрое прецизионное и избирательное спектрофотометрическое или визуальное определение элемента в интервале концентраций 6–120 мкг Mg/мл с пределом обнаружения 0,5 мг/л. Возможности аналитического применения иллюстрированы определением элемента в питьевых и минеральных водах, и почвах.

На кафедре радиохимии СПбГУ изучено применение мультисенсорной системы типа «электронный язык» в качестве инструмента для анализа различных образцов черного и зеленого чая. Исследовали возможности мультисенсорной системы как по распознаванию образцов различных типов, так и по количественному анализу отдельных компонентов. В качестве референтного метода для проведения количественного определения антиоксидантов полифенольного типа использовалась мицеллярная электрокинетическая хроматография (МЭКХ) с УФ-детектированием. Предлагаемая мультисенсорная система позволяет распознавать различные сорта зеленого и черного чая. Методом МЭКХ проведена количественная оценка содержания эпикатехин галлата, эпигаллокатехин галлата, эпигаллокатехина, галловой кислоты, галлокатехин галлата и алкалоида кофеина в различных образцах чая. Разработанный массив сенсоров позволяет с приемлимой ошибкой (5-15 %) определять содержание кофеина и эпикатехина в различных образцах чая.

На кафедре АХ Воронежского ГУ разработаны принципы организации сенсоров (ПД-сенсоры) для определения органических и неорганических электролитов в водных растворах, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана на границе ионообменный полимер – исследуемый раствор.

Разработаны потенциометрические мультисенсорные системы, включающие перекрестно чувствительные ПД-сенсоры и ИСЭ для количественного определения лизина, тиамина, пиридоксина, никотиновой кислоты и катионов щелочных и щелочноземельных металлов в многокомпонентных растворах. Новизна способа, устройства и полезной модели подтверждена патентами РФ. Разработан способ определения ионного состава ионообменных полимеров, основанный на оценке потенциала Доннана на границе ионообменник – исследуемый раствор. Способ

использован для экспрессного количественного определения ионного состава ионообменных полимеров при организации ПД-сенсоров.

Разработаны и совершенствуются методики количественного определения моноаминомонокарбоновых кислот в водных растворах с помощью пьезорезонансных сенсоров, модифицированных полимерами с молекулярными отпечатками. Предложено использовать пьезосенсор с селективным покрытием для детектирования аминокислот после разделения их технологических смесей на ионообменных колонках.

Совместно с Воронежским институтом Государственной противопожарной службы МЧС России развиты аспекты функционирования пьезорезонаторов в жидкостях. Показана принципиальная возможность использования и исследовано детектирование ионов металлов (K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+}), аминокислот в водных и водно-этанольных растворах. Полученные данные позволили расположить катионы в следующий ряд по возрастанию чувствительности сенсора при определении металлов в жидкости: $Zn^{2+} > Fe^{2+} > Ca^{2+}$. Создан и реализован на практике оригинальный измерительный комплекс для анализа жидких сред с использованием пьезосенсоров и предложена схема детектирования аминокислот в растворах с применением пьезорезонатора.

Совместно с университетом Rovira i Virgili, Таррагона (Испания) проведены работы по созданию слоя анодированного оксида алюминия на кремниевой подложке для дальнейшего применения данной методики в изготовлении газовых сенсоров и газовых микропреконцентраторов.

На кафедре химии Воронежского государственного агроуниверситета совместно с РИЦ «Курчатовский институт», МГУ, МИФИ, Istituto Nazionale per la Fisica della Materia Consiglio Nazionale delle Ricerche (INFN), Брешия, Италия, Catalonia Institute for Energy Research (IREC), Барселона, Испания, IPC University of Tuebingen (EKUT), Тюбинген, Германия, University of Koeln (UNIKO), Кельн, Германия, EADS Deutschland GmbH – Innovation Works (EADS), Мюнхен, Германия в соответствии с 7 Рамочной программой Россия-ЕС «Surface ionization and novel concepts in nano-MOX gas sensors with increased Selectivity, Sensitivity and Stability for detection of low concentrations of toxic and explosive agents» продолжена работа по определению газов и паров в воздухе с помощью химических сенсоров. Для повышения чувствительности полупроводниковых металлоксидных сенсоров была усовершенствована золь-гель

технология получения нанодисперсных материалов. Получены образцы порошков диоксида олова с размером зерен от 1 до 6 нм. В результате спекания порошков образовывались газочувствительные материалы, позволяющие достигнуть предела обнаружения по этанолу, ацетону, угарному газу и некоторым другим анализам 0,1 ppm. Исследование поведения сенсора на основе SnO₂ с добавками платины и палладия при нестационарных температурных режимах позволило селективно определять пары ацетона и этанола, что является важной практической задачей (ацетон и другие «кетонные тела» являются биомаркерами сахарного диабета). Введение в газочувствительный элемент каталитических добавок позволило повысить селективность определения газов и паров. Например, для определения сероводорода к нанодисперсному SnO₂ добавляли 1-2 % золота и 2-3 % CuO. В результате этого удалось достигнуть предела обнаружения по сероводороду до 0,1 ppm при низкой перекрестной чувствительности к другим анализам. Удалось создать газочувствительные элементы на основе SnO₂ с добавками палладия и платины, позволяющие эффективно преобразовывать аммиак в диоксид азота. В результате конверсии слабый донорный сигнал аммиака заменяется более сильным акцепторным сигналом диоксида азота. Создание нового вида сенсоров привело к снижению предела обнаружения аммиака в воздухе.

Продолжены работы по определению газов и паров химическими сенсорами на основе кварцевых пьезорезонаторов. Было показано, что использование биологических полимеров (пектинов) в качестве газочувствительного слоя позволяет определять формальдегид в воздухе с высокой чувствительностью и селективностью. Это, по-видимому, объясняется способностью гидроксильных групп пектина (поли-β-галактуроновой кислоты) взаимодействовать с формальдегидом с образованием ацеталей и полуацеталей.

Для определения в воздухе метана, пропана и других углеводородов с помощью химических сенсоров подобраны материалы на основе диоксида церия, позволяющие создать термокаталитические сенсоры, способные детектировать метан и пропан в воздухе при концентрациях, составляющих менее 10 % НКПР.

На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ предложены потенциометрические сенсоры с пластифицированными полимерными мембранами на основе органических ионообменников тетраалкиламмония и комплексных соединений серебра (I) с

ампициллином, оксациллином, цефазолином для определения антибиотиков в модельных смесях и лекарственных препаратах. Оценены количественные характеристики комплексных соединений серебра (I) с β -лактамными антибиотиками. Определены электроаналитические и операционные характеристики потенциометрических сенсоров. На основе коэффициентов потенциометрической селективности и параметров перекрестной чувствительности сенсоров в растворах β -лактамных антибиотиков показана возможность их использования в мультисенсорных системах типа «электронный язык». Обработка аналитических сигналов проводилась методом искусственных нейронных сетей. Средняя погрешность отдельного определения β -лактамных антибиотиков в трехкомпонентных модельных смесях составила 4 – 6%.

Изучены кислотно-основные свойства пяти индикаторов сульфоталеинового ряда и комплексообразующие свойства двух реагентов (пирокатехинового фиолетового и хромазуrola C) в нанопористых материалах (пленках и порошках), полученных методом золь-гель технологии, предложены оптические сенсоры для определения pH в интервале 1-8 на основе комбинации двух индикаторов. При изучении протолитических свойств реагентов, иммобилизованных в золь-гель пленки, выявлены три факта: сдвиг pK индикатора при иммобилизации в щелочную область на 1.5-2 единицы pH; расширение интервала перехода на 1-2 ед. pH; возможность дополнительного расширения интервала перехода индикатора, достигаемая при использовании смеси двух индикаторов и применении метода анализа многомерных данных. Показано, что смесь пирокатехинового фиолетового и бромфенолового синего позволяет при использовании 4 длин волн измерять pH в интервале 1-8 с погрешностью 0.06 ед. pH, временем отклика 15 сек и числом измерений до 50 раз без изменения характеристик. Предложен способ иммобилизации антител по золь-гель технологии, который позволяет сохранить их иммунохимические функции и эффективно концентрировать пирен из водных сред. Полученные золь-гель материалы обладают высокой сорбционной емкостью, возможностью многократного использования (до 12 циклов сорбция/десорбция), позволяют выделять пирен из его разбавленных растворов с фактором концентрирования 100 при степени извлечения 96 %.

На кафедре химии и технологии редких и рассеянных элементов МГАТХТ разработана технология синтеза и показана возможность использования сенсорных

элементов на основе оксидных висмутсодержащих стекол для одновременного определения содержания влаги и сероводорода в воздушной среде. Показана перспективность использования разработанного подхода к созданию структур работающих по принципу «электронного носа».

Хроматографические методы

Общие вопросы

В лаборатории газовой хроматографии химфака СПбГУ охарактеризована зависимость хроматографических индексов удерживания от соотношения количеств определяемых и реперных компонентов в пробах. Показано, что этот эффект проявляется в любых хроматографических методах разделения. Предложен способ его компенсации с целью повышения межлабораторной воспроизводимости индексов удерживания. Продолжена разработка концепции аддитивных схем для оценки хроматографических индексов удерживания, основанных не на предварительно определенных инкрементах, а предполагающих суперпозицию молекулярных структур более простых аналогов с известными индексами удерживания. Предложены критерии оценки структурной корректности таких аддитивных схем и сравнения физико-химических и газохроматографических характеристик полярности простейших органических соединений.

В лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН построена математическая теория расчета ширины и положения пиков в градиентной хроматографии общего вида. Предполагается произвольный режим зависимости коэффициентов основных хроматографических уравнений от временных и пространственных координат. Теория применима для широкого круга самых разнообразных вариантов реализации высокоэффективной хроматографии.

Впервые проведено всестороннее исследование процессов градиентной хроматографии общего вида. Исследованы два вида градиентной фокусировки: когда изменения характеристик сорбции происходят одновременно для всей колонки, и когда эти изменения имеют пространственный градиент. В последнем случае возникает добавочное фокусирование за счёт разницы скоростей переднего и заднего фронтов зоны. В градиентной жидкостной хроматографии присутствуют оба этих эффекта, так как варьируемый элюент передвигается вдоль по колонке с конечной скоростью. В

газовой хроматографии колонку обычно нагревают равномерно, так что второй эффект отсутствует. Проведено математическое исследование параболической системы уравнений, описывающих процессы градиентной хроматографии в общем виде. Получены эффективные формулы для расчёта дисперсии зоны выхода компонента, описывающие оба вышеназванных эффекта градиентной фокусировки. Результаты работы оформлены в виде статьи «Метод статистических моментов для решения уравнений градиентной высокоэффективной хроматографии». Создана модификация программы IonChrom, моделирующей ионную хроматографию, - IonChrom09, в которой реализованы оценки эффектов градиентной фокусировки и предложены методы оптимизации градиентных режимов для наилучшего разделения компонентов. Программа внедрена в Сибирском Федеральном Университете как приложение к ионному хроматографу.

На кафедре физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета совместно с кафедрой АХ Воронежского ГУ, кафедрой фармацевтической химии и клинической фармации Воронежской ГМА предложено рассчитывать гидрофильно-гидрофобный баланс сорбентов как сумму вкладов гидрофобности привитых модифицирующих функциональных групп, групп использованных в эндкеппинге, а также остаточных силанольных групп. Для расчета гидрофобности поверхностных соединений предложены величины логарифма распределения в системе 1-октанол – вода модельных соединений ($\log P$). Проанализировано влияние гидрофобно-гидрофильного баланса модифицированной поверхности сорбентов на удерживание бифильных сорбатов в условиях ВЭЖХ, показана возможность реализации U-образных зависимостей параметров удерживания от состава элюента.

Тонкослойная хроматография

В лаборатории хроматографии ИНХС РАН предложен новый квазинепрерывный метод видеоденситометрической регистрации результатов разделения в процессе развития хроматограммы на пластинке ТСХ (Рис.1). Его применение позволяет практически непрерывно в процессе разделения анализируемой смеси на пластинке ТСХ получать информацию о разделении зон хроматографических соединений, и, следовательно, превратить ТСХ в инструментальный метод, аналогичный колоночной жидкостной и газовой хроматографии.

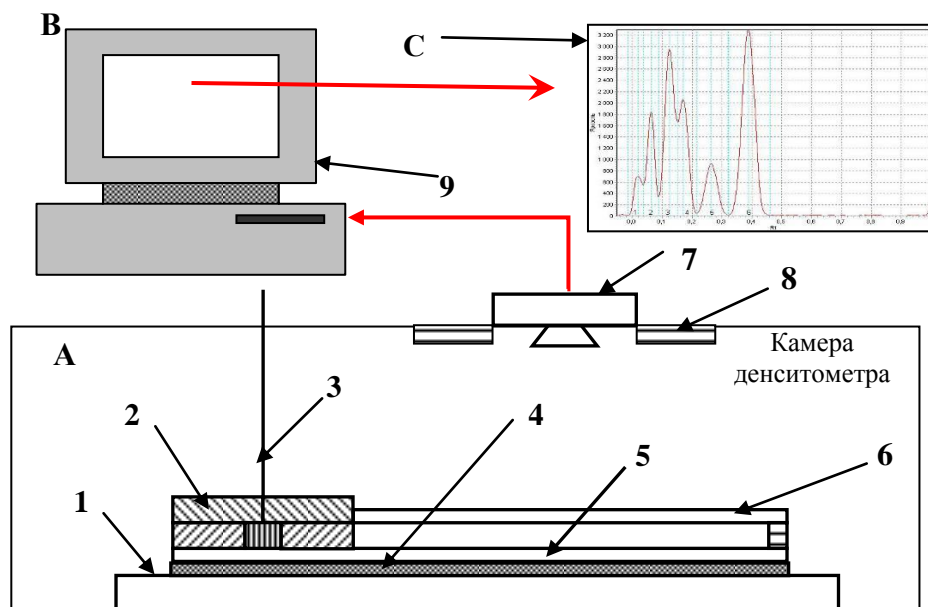


Рис.1. Блок-схема устройства для проведения непрерывной и деоденситометрической регистрации результатов разделения в планарной хроматографии (А – камера видеоденситометра, В – компьютер, С - хроматограмма)

1 – основание, 2 – устройство для подачи подвижной фазы (ПФ) на пластинку (питатель), 3 - капилляр для подачи ПФ в питатель, 4 - подложка пластинки ТСХ, 5 - сорбционный слой пластинки, 6 - защитное стекло (пропускающее УФ-излучение), 7 – устройство фиксации изображения (web-камера), 8 - лампы (дневного и УФ-света), 9 – компьютер.

Новый вариант планарной хроматографии характеризуется большей экспрессностью (по сравнению с известными методами), что существенно расширяет область его практического приложения. Разработанный в ИНХС РАН макет прибора фактически является первым в мире тонкослойным хроматографом. Результаты хроматографического разделения в ТСХ определяются только типом используемой камеры и ее конструкцией. Предложен новый тип сэндвич-камеры (S_{\min} -камеры) со сверхмалым газовым объемом для проведения экспрессного хроматографического разделения. На рис. 2 схематично показана конструкция S-камеры. Основной характеристикой S-камеры является величина (d) расстояния между поверхностью адсорбционного слоя пластинки ТСХ и боковой крышкой камеры. Величина d определяет объем S-камеры.

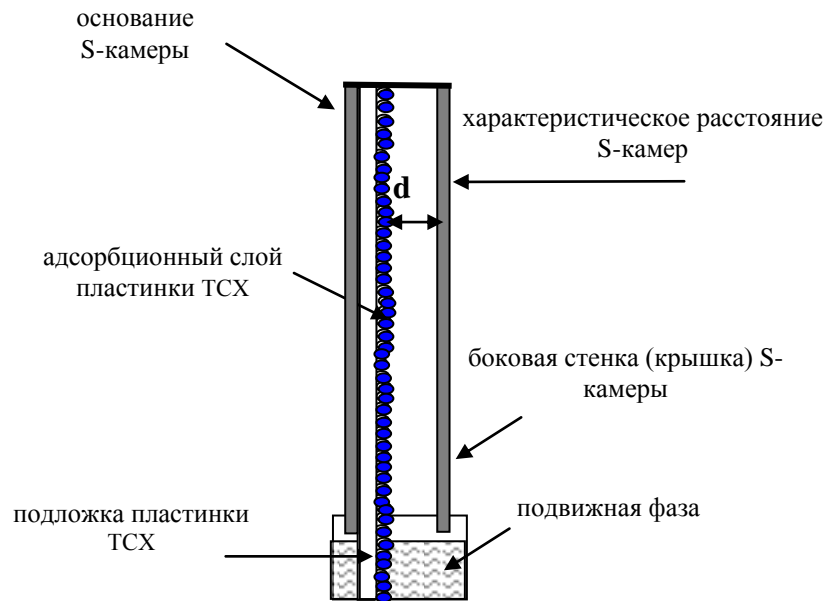


Рис. 2. Схема S-камеры

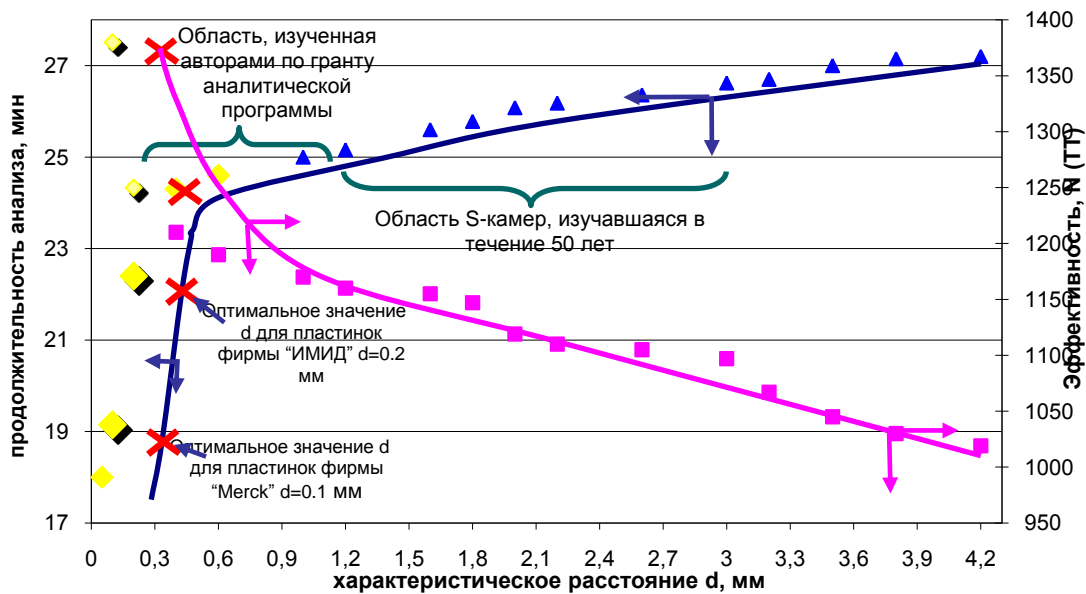


Рис. 3. Зависимость продолжительности смачивания пластины 10x10 см (мин) и эффективности разделения (число теоретических тарелок) от характеристической величины d .

Проведено систематическое изучение зависимости основных характеристик хроматографического процесса (продолжительности и эффективности) от величины d и показано, что оптимальные характеристики S-камера имеет при минимальной величине d . Для пластинок "Merck" величина $d=0.1$ мм и для пластинок "ИМИД" $d=0.2$ мм. При использовании оптимальной S-камеры эффективность хроматографического разделения возрастает на 15-20%, а уменьшение продолжительности смачивания пластины (т.е.

продолжительность анализа) – на 20-25% по сравнению с камерами с большей величиной d (рис. 3), которые были описаны ранее.

Создание новой S_{\min} -камеры позволило повысить эффективность и уменьшить продолжительность разделения. Она была успешно применена в биотехнологии.

В Лаборатории газовой хроматографии химфака СПбГУ на примере модельных систем глюкозы, аскорбиновой кислоты, поглощающих и не поглощающих в УФ-свете аминокислот, установлена возможность использования принципа лигандного обмена для их селективного определения в условиях ВЭТСХ с видеоденситометрическим детектированием. Методами ВЭТСХ, КЗЭ и УФ-спектроскопии изучены факторы, влияющие на стабильность аскорбиновой кислоты (природа металла-комплексообразователя, рН и состав элюента, природа неподвижной фазы). Найдены оптимальные условия, подавляющие окисление аналитов в процессе анализа: НФ – силикагель, модифицированный борной кислотой, ПФ – вода – ацетонитрил (2:3 объемн.), 1.5 мМ $CoCl_2$, 2.5% уксусной кислоты. Установлены основные факторы, влияющие на гомологическую селективность гетерофазных систем органических растворителей, используемых в хромато-распределительном методе. С использованием констант Мак-Рейнольдса предложен способ выявления эквивалентности хроматографических характеристик неподвижных жидких фаз и твердых сорбентов. Показано, что стандартные неполярные полидиметилсилоксановые фазы по хроматографической полярности эквивалентны полимерному сорбенту Separon BD.

На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ методом ТСХ изучены условия разделения кверцетина и рутина в водно-органических (смеси ацетонитрила и пропанола-2, бутанола с водой, в интервале рН 3.5-7.0), мицеллярных (ЦПХ, ДДС, тритон X-100) и циклодекстриновых подвижных фазах (ПФ) на пластинках с полиамидом С-6, силуфолом с нормальной и обращенной (RP- C_{18}) фазами. Установлено, что оптимальной ПФ является система этилацетат: уксусная кислота : вода в соотношении 70:10:20. Оптимальной НФ являются пластины Сорбфил на алюминиевой подложке. Изучено влияние буферных растворов различной природы и рН и показано, что наилучшее разделение происходит в уротропиновом буферном растворе с рН=4,8 в ПФ этилацетат : уксусная кислота : уротропиновый буферный раствор в соотношении 50:10:40. Установлено, что в водно-мицеллярных растворах всех типов ПАВ разделение кверцетина и рутина невозможно, а в сочетании с органическим растворителем

эффективной является ПФ состава этилацетат : уксусная кислота : уротропиновый буферный раствор : ДДС в соотношении 3:1:5:1 на Сорбфил с алюминиевой подложкой. Наиболее эффективной ПФ на основе 2-гидросипропил- β -циклодекстрина является элюент состава 2-ГП- β -ЦД: бутанол-1-:КС1 (50:40:10) на сорбенте Полиамид-6. С применением мицеллярной ТСХ предложены методики определения кверцетина и рутина в софоре японской, прополисе и шелухе лука с применением градуировочного графика (S_T изменяется в диапазоне 0,025 - 0,048).

На кафедре физической и АХ Воронежской ГТА метод ТСХ применен для разделения 7 синтетических красителей. Разработана новая подвижная фаза, обеспечивающая селективное определение красителей в концентратах из водных сред и пищевых продуктов. Интерпретирован механизм сорбции красителей в слое сорбента (силикагель). Методика внедрена в лабораторный практикум на кафедре физической и аналитической химии ВГТА.

На кафедре АХ Воронежского ГУ разработана методика определения тритерпеновых сапонинов – производных олеаноловой кислоты, включающая экстракцию сапонинов из растительного сырья и их определение методом ТСХ с использованием сканирующей фотоденситометрии. Выбраны оптимальная элюирующая система, обеспечивающая достаточное разделение зон сапонинов, и проявитель, селективный к определяемым веществам. Получена градуировочная зависимость площади зон сапонинов от их содержания в пробе. Предел обнаружения сапонинов этим методом составил 0.5 мкг в пробе. Методика апробирована при определении сапонинов, содержащихся в корнеплодах сахарной свеклы. Относительную погрешность результатов анализа (8%) рассчитывали, используя метод добавки известного количества СО сапонинов на стадии выделения определяемых веществ из растительного сырья. Содержание сапонинов в анализируемом сырье составило 0,3% ($0,28 \pm 0,022$ г в 100 г свежих корнеплодах), что хорошо согласуется с литературными данными. Полученное значение характеризует суммарное содержание сапонинов в анализируемом объекте.

Апробирован метод тонкослойной хроматографии с управляемой газовой фазой (ТСХ УГФ) для разделения фосфолипидов. Выявлено улучшение характеристик разделения фосфолипидов при использовании в качестве активной газовой фазы спиртов (метанол, этанол, изопропанол). В выбранных условиях удалось разделить

фосфатидилглицерин и фосфатидную кислоту, которые в обычных условиях хроматографирования имеют практически одинаковые значения R_f . Были улучшены результаты разделения фосфатидилхолина и фосфатидальсерина.

Предложены условия определения флавоноидов методом ТСХ. Выбрана система элюирования (амиловый спирт-уксусная кислота-вода (2:1:1)), в которой достигнуты оптимальные параметры разделения (+)-катехина, кверцетина, рутина и нарингина. Проведено количественное определение (+)-катехина в стандартных растворах, а также в семенах винограда.

Высокоэффективная жидкостная (в том числе ионная) хроматография

На кафедре АХ Химфака МГУ исследовано хроматографическое поведение метилксантинов – кофеина, теобромина и теофиллина – в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ. Варьированием природы подвижной и неподвижной фаз и способа детектирования выбраны условия разделения и определения метилксантинов. С использованием отечественного хроматографа «Цвет-Яуза-04» разработана экспрессная методика определения без стадии пробоподготовки кофеина, теобромина и теофиллина в чае методом обращенно-фазовой ВЭЖХ. Методика применена для определения кофеина, теобромина и теофиллина в различных образцах чая. С целью повышения эффективности выделения метилксантинов (кофеина, теофиллина, теобромина, дипрофиллина и пентоксифиллина) из биологических жидкостей для их последующего хроматографического определения предложено использовать сверхсшитый полистирол (ССПС). Разработана методика определения метилксантинов, включающая их групповое сорбционное концентрирование на микроколонке, заполненной ССПС, десорбцию этанолом и отдельное хроматографическое определение соединений с пределами обнаружения 1 – 10 нг/мл.

Проведен синтез микроэмульсий и их исследование в качестве подвижных и псевдостационарных фаз в высокоэффективной жидкостной и микроэмульсионной электрокинетической хроматографии. Показано, что в режиме микроэмульсионной жидкостной хроматографии возможно экспрессное изократическое разделение веществ, сильно отличающихся по гидрофобности. Продемонстрировано изменение ряда селективности в режиме микроэмульсионной жидкостной хроматографии по сравнению с вариантом ОФ ВЭЖХ. Для дополнительного управления селективностью предложено вводить в систему второе ПАВ. Установлена возможность применения

микроэмульсионных подвижных фаз при различных вариантах детектирования (спектрофотометрическое, электрохимическое, флуоресцентное). Получено многократное увеличение чувствительности определения: для электрохимического варианта – до 5 раз, для флуориметрического – до 40.

Исследована возможность определения аминокислот и их энантиомеров методом двумерной ВЭЖХ с масс-селективным и флуориметрическим детектированием с колоночной дериватизацией (орто-фталевый альдегид и 2-меркаптоэтанол) и последующим разделением производных на хиральной колонке с эремомицином. Получено разделение оптических изомеров ряда аминокислот (цистин, глутаминовая кислота и др.)

Получены новые монолитные сорбенты на основе сополимера дивинилбензола, винилэтилбензола и 2-гидроксиэтилметакрилата. Для получения монолитов в качестве инициатора использовали 2,2'-азо-бис-изобутирилнитрил, в качестве порогена – додеканол-1, полимеризацию проводили под давлением 3 бар. Исследовано влияние температуры, концентрации инициатора и состава полимеризационной смеси на проницаемость и хроматографические характеристики синтезированных неподвижных фаз. Эффективность составляет $2-3 \cdot 10^5$ ТТ/м.

Исследовано удерживание замещенных пиридинов на силикагеле (5 мкм) с адсорбированными наночастицами золота, стабилизированными органическими лигандами (L-цистеин, пиридилтиол, хитозан), которые ковалентно закреплены на поверхности наночастиц. Показано, что удерживание соединений хорошо описывается в рамках модели нормально-фазовой хроматографии.

Показана возможность применения сильнокислотных катионитов в хроматофокусировании (ХФ). Предложены условия формирования восходящих линейных градиентов pH в области 3,0 - 6,8 на сульфокатионитах Hamilton PRP-X200, AN-1, AN-3 с применением простых подвижных фаз на основе Трис и NaH_2PO_4 . Предложен новый вариант ХФ пептидов на сульфокатионитах. Достигнуто разделение 9-15 пептидов, полученных трипсиновым гидролизом человеческого сывороточного альбумина. Получены восходящие линейные и квази-линейные градиенты pH на обращенно-фазовых сорбентах Диасорб Д-130-С18 и Диасорб-100-CN-моно с применением техники ХФ. Оптимальный состав подвижных фаз: стартовый раствор - 25 мМ KH_2PO_4 + 25% CH_3CN , pH 3,0, элюент – 3-4 мМ KH_2PO_4 + 25% CH_3CN , pH 6,8 -

7,0. Возможности нового варианта хроматофокусирования показаны на примере разделения компонентов лекарственных препаратов "Максиколд" и эффералган-С на сорбенте Диасорб-100-CN-моно.

В Казанском ГТУ установлено влияние природы и полярности элюента, содержания водной фазы в водно-неводной смеси и ее рН на подвижность 5,7-динитробензофуразановых производных ряда ароматических аминов в условиях ОФ-ВЭЖХ. Разработана методика разделения смеси из шести ароматических аминов на колонке ZORBAX SB-C18. Проведена оценка эффективности разделения производных ароматических аминов в условиях ОФ ВЭЖХ.

Методом ВЭЖХ изучено влияние химически модифицированных сорбентов (силикагель, окись алюминия и стекло) на эффективную скорость хемосорбционного концентрирования анилина, о-толуидина, N,N-диметиланилина и гидразина в виде производных из воздушной среды. Степень извлечения максимальна на силикагеле и окиси алюминия при их модификации 4-хлор-5,7-динитробензофуразаном. При модификации сорбентов 7-хлор-4,6-динитробезофуросаном происходит ухудшение эффективной скорости хемосорбционного извлечения гидразина за счет возможных редокс- взаимодействий.

В Нижегородском ГУ методом ионной хроматографии исследованы сорбционные характеристики ряда анионообменников с различными матрицами и обменной емкостью по отношению к токсичным оксоанионам хлора и хлоруксусным кислотам. Показана существенная роль специфических эффектов гидратации, влияющих на их сорбцию. Сформулированы новые теоретические подходы к вопросу селективности анионного обмена. Установлены корреляционные зависимости фактора удерживания от энтальпии и энтропии гидратации. Параметр селективности хроматографического разделения для некоторых хлорсодержащих анионов (2,0 — 2,7) находится на уровне (а в ряде случаев превосходит) характеристики зарубежных коммерческих колонок. Представляется возможным использование изученных хроматографических систем для контроля побочных продуктов дезинфекции питьевых вод.

На кафедре АХ Воронежского ГУ совместно с кафедрой технической химии 2 Ольденбургского университета им. Карла фон Осиецки (Германия) оценена возможность использования полярных силикагелей, мезопористых материалов, гидрофобных силикатов с привитыми алифатическими и ароматическими группами для

жидкостной хроматографии. Изучена динамика сорбции флавоноидов и жирорастворимых витаминов. Определены равновесные и кинетические параметры сорбции (+)-катехина, кверцетина указанными материалами.

На кафедре АХ Кубанского ГУ для получения полной картины состава автомобильных бензинов проведена количественная оценка содержания в них полициклических ароматических УВ. Установлено, что с увеличением времени и температуры испарения наблюдается уменьшение содержания бициклических аренов и возрастает количество трициклических аренов. Оценка отношения площадей пиков антрацена и фенантрена на хроматограммах исследуемых образцов показала, что для каждого из бензинов, независимо от степени испарения, эта величина остаётся практически постоянной и может быть использована в качестве дополнительного идентификационного признака для определения марки бензина, а также для установления происхождения ароматических углеводородов.

Изучены возможности разделения и идентификации основных окрашенных компонентов паст шариковых ручек методом ВЭЖХ в комбинации со спектрофотометрической идентификацией с помощью диодно-матричного детектора. Разработана методика ВЭЖХ определения ряда входящих в состав чернил ароматических окрашенных соединений: тетраметил-, пентаметил-, гексаметилпарарозанилина, красителя Виктория голубой. Подобрана бинарная система для градиентного элюирования, позволяющая получать хорошо разрешенные пики компонентов с высокой эффективностью разделения. Разработанная методика позволяет проводить определение окрашенных компонентов шариковых ручек синего цвета с близкой по составу рецептурой паст, а также расширяет возможности экспертиз по оценке состава паст в штрихах, выполненных шариковыми ручками.

Разработана схема ВЭЖХ определения некоторых опийных алкалоидов (морфина, кодеина, тебаина) и меконовой кислоты в семенах мака масличного. Оригинальная схема пробоподготовки обеспечивает высокую степень извлечения всех алкалоидов (93–95%) и обеспечивает высокие аналитические характеристики разработанной методики (диапазон определяемых концентраций морфина и кодеина составляет 0,01 - 5 мг/мл). В условиях оптимальной экстракции опиатов в состав экстрагента извлекается меконовая кислота, которая является природным спутником опия, что очень важно для определения происхождения алкалоидов. Аналитическая схема определения опийных

алкалоидов в семенах мака пищевого применяется в Краснодарской лаборатории судебной экспертизы.

Газовая хроматография

На кафедре АХ Воронежского ГУ разработаны методики выделения и определения жирных кислот в фосфолипидах методом газовой хроматографии. В качестве сорбента использовали Апиезон L и карбовакс 4000. Были определены линолевая, олеиновая, стеариновая и пальмитиновая кислоты в маслах и фосфолипидных комплексах масел. Была обнаружена корреляция между жирнокислотным составом масла и фосфолипидных комплексов, выделенных из соответствующих масел.

На кафедре аналитической и физической химии Самарского ГТУ в рамках проекта ФЦНТП «Физико-химические методы анализа наноструктур и супрамолекулярных систем» исследованы сорбция и хроматографическое поведение высокосимметричных производных каркасных углеводородов (адамantan и его производные) на сорбентах, содержащих циклодекстриновые (ЦД) фрагменты, нанесенные на твердый носитель и иммобилизированные в слой неподвижной жидкой фазы (НЖФ). Установлена высокая селективность циклодекстриновых НЖФ при разделении различных структурных и пространственных изомеров адамантанового ряда, нашедших широкое практическое применение в качестве лекарственных препаратов, присадок к топливам и прекурсоров в синтезе молекулярных блоков для nanoиндустрии.

Продолжено исследование сорбции и хроматографического поведения производных каркасных углеводородов на сорбентах различной природы в условиях газо-адсорбционной хроматографии. Дано строгое термодинамическое описание удерживания молекул объемного строения на адсорбентах с плоской поверхностью и показаны возможности молекулярно-статистической теории адсорбции в прогнозировании удерживания производных адамантана в условиях равновесной газовой хроматографии. Показаны возможности газо-жидкостной хроматографии в разделении, идентификации и определении физико-химических свойств близких по свойствам стереоизомеров производных каркасных углеводородов.

С применением метода инверсионной газовой хроматографии (ИГХ) исследованы адсорбционно-хроматографические свойства различных типов углеродных адсорбентов – графита, саж, нанотрубок и др. Показана связь между морфологическими

характеристиками поверхности и селективностью разделения органических молекул различного состава и строения. Впервые определены параметры хроматографической полярности в рамках модели Мак-Рейнольдса, которые были использованы для количественной оценки способности рассмотренных углеродных адсорбентов к специфическим межмолекулярным взаимодействиям. Показано, что уменьшение размера первичных кристаллитов графита приводит к существенному увеличению параметров селективности разделения стереоизомерных молекул полициклических насыщенных углеводородов на колонках с графитированными сажами.

В рамках ИГХ разработан метод изучения фрактальной размерности поверхности углеродных сорбентов, основанный на сопоставлении характеристик адсорбции (констант адсорбционного равновесия и теплот адсорбции) конформационно жестких молекул каркасного строения на изучаемом и стандартном адсорбенте. В качестве последнего предложено использовать графитированную термическую сажу, поверхность которой является математически плоской и энергетически однородной, с фрактальной размерностью, близкой к двум. Метод апробирован на различных типах промышленных саж, поверхность которых образована кристаллитами графита разного диаметра (от 10 до 300 нм), а значения фрактальной размерности лежат в интервале от 2 до 2.7. Перспективными объектами исследования являются различные аллотропные модификации углерода (фуллерены, нанотрубки, волокна и т.п.), исследование поверхностных свойств которых методом ИГХ продолжаются в настоящее время.

Другие хроматографические методы, хромато-масс-спектрометрия

На кафедре АХ химического факультета МГУ продолжены исследования концентрирования следов органических веществ из органических растворов и анализ всего концентрата методом ГХ/МС, в частности при определении следов фармацевтических веществ. Показана возможность снижения пределов обнаружения методом ГХ-АЭД более чем на 2 порядка.

Продолжены исследования в области обработки аналитических сигналов, полученных методом ГХ-МС, современными математическими методами. Рассмотрена возможность применения метода главных компонент для выделения «чистых» масс-спектров в ГХ-МС анализе и показано, что данный метод (при соответствующей оптимизации) позволяет получить индивидуальные «чистые» масс-спектры для органических веществ, времена удерживания которых отличаются менее чем на один

скан. Продолжены исследования по идентификации неизвестных соединений с использованием баз данных и компьютерного моделирования.

Собрана установка, с помощью которой показана возможность увеличения достоверности обнаружения числа примесей в высокочистых органических веществах при сочетании капиллярной хромодистилляции и КГХ, и КГХ/МС.

Предложен новый способ обнаружения следов стероидов и соединений со стероидоподобной структурой в воде и моче, основанный на их выделении, дериватизации, замене реагента на инертный растворитель, концентрировании раствора и анализа всего концентрата методом ГХ/МС с времяпролётным масс-анализатором. С использованием смеси модельных соединений изучена достоверность идентификации неизвестных соединений при использовании баз данных масс-спектров ЭИ и предложен новый подход к увеличению достоверности.

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева». Б.Л. Мильманом совместно с к. х. н. И.К. Журкович (ВИЗР, СПб) сформирована электронная библиотека тандемных масс-спектров ТаMaSA ("Tandem Mass Spectral Abstracts", «Тандемные масс-спектры в реферативном представлении»), первый выпуск которой посвящен пестицидам и включает найденные в литературе 1381 масс-спектр 482 соединений. Библиотека предназначена для идентификации органических соединений (пестицидов в данном случае) в различных матрицах с применением современного аналитического метода – высокоэффективной (ультраэффективной) жидкостной хроматографии – тандемной масс-спектрометрии. Библиотека ТаMaSA превосходит существующие базы данных в области тандемной масс-спектрометрии по представительству спектров рассматриваемых соединений. Надежность идентификации с использованием библиотеки – более 90 % правильных положительных результатов. Работа представлена в докладах на 18-ой Международной конференции по масс-спектрометрии (Bremen, Germany, 2009) и Всероссийской конференции "Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез" (Краснодар, 2010 г.).

В ИОС им. И.Я. Постовского УрО РАН методами газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии проведены исследования продуктов частичного дехлорирования полихлорбифенилов (ПХБ) алкоксидами натрия на основе фторсодержащих спиртов и неопентилгликоля. Способы частичного дехлорирования токсичных хлорароматических соединений в условиях реакции нуклеофильного

замещения под действием различных нуклеофилов занимают одну из ведущих позиций в мире в перечне способов обезвреживания техногенных отходов. ПХБ причислены к стойким органическим загрязнителям (СОЗ). Стратегическая линия Стокгольмской Конвенции (2001 г.) предусматривает исключение воздействия на человека и окружающую среду этих супертоксичных отходов. Одним из перспективных способов обезвреживания являются химические методы трансформации ПХБ, которые предусматривают не уничтожение ценного органического сырья (ПХБ), а его перевод в малотоксичные (нетоксичные) продукты, которые могут проявить полезные на практике свойства. Взаимодействие ПХБ с алкоголями щелочных металлов протекает по механизму нуклеофильного замещения ароматически связанных атомов хлора на алкокси-группы и относится к недеструктивным методам, сохраняющим структуру бифенила. Снижение содержания хлора в базовых смесях потенциально приводит к уменьшению токсичности получаемых продуктов. Показано, что реакция ПХБ с фторсодержащими спиртами не является результативной. Реакция ПХБ с трифторэтанолом $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ протекает с конверсией 70 %, с теломерным спиртом $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ - 2 %, с теломерным спиртом $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ конгенеры ПХБ химическому превращению не подвергаются. Образуются преимущественно моноалкокси- и диалкоксипроизводные ПХБ, также присутствуют и триалкоксипроизводные. При взаимодействии с неопентилгликолем $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$ достигается полная конверсия ПХБ. Образуется сложная смесь производных, содержащих оксинеопентанольные, гидрокси-, метокси- и *изо*-бутоксигруппы, также регистрируются продукты, образующиеся при замещении одной молекулой неопентилгликоля двух атомов хлора в молекуле ПХБ. Изучены масс-спектры всех образующихся продуктов, установлены закономерности путей фрагментации молекулярных ионов. Обзор существующих на сегодня способов частичного дехлорирования (алкоксилирования) ПХБ показывает перспективность данного подхода. Развитию этой группы методов придается большое значение из-за возможности значительного уменьшения содержания хлора в хлорароматических субстратах посредством реализации несложных лабораторных методик. Образующиеся в результате низкохлорированные производные ПХБ используют в качестве компонентов для полимеризации, добавок к смазочным материалам или полупродуктов

для других химических процессов обезвреживания, а также полученные производные являются предпродуктами для биологической деградации.

Капиллярный электрофорез и близкие методы

На кафедре АХ Химфака МГУ предложен способ управления селективностью при определении малых заряженных органических молекул путём перехода от режимов КЗЭ, МЭКХ и МЭЭКХ к мицеллярным и микроэмульсионным ПЭК в качестве псевдостационарных фаз (ПСФ). Предложен алгоритм подбора условий одновременного разделения веществ, сильно различающихся по гидрофобности в режиме МЭЭКХ. Разработан способ одновременного разделения водо- и жирорастворимых витаминов в режиме МЭЭКХ. За 33 минуты достигнуто полное разделение следующих витаминов и витаминных форм: РР, В1, К3, В6, А, С, D3, Е, Е ацетат и К1.

Исследовано электрофоретическое разделение энантиомеров профенов (ибупрофена, кетопрофена, фенпрофена, индопрофена и флюорбипрофена) и ряда ароматических кислот в присутствии макроциклического антибиотика эремомицина в модифицированных кварцевых капиллярах. Проведено успешное разделение оптических изомеров всех исследованных соединений при концентрации селектора в фоновом электролите меньше 1 мМ.

На кафедре АХ СПбГУ на примере определения микроконцентраций цинка (II) и кадмия (II) обоснован общий подход к выбору условий *on line* концентрирования ионов металлов для их последующего капиллярно-электрофоретического определения. Предложен новый методический подход к определению констант устойчивости комплексов металлов по данным капиллярного электрофореза, реализованный на примере определения констант устойчивости комплексов лантанидов с органическими оксикислотами.

В лаборатории газовой хроматографии Химфака СПбГУ продолжены исследования в области лигандообменного капиллярного электрофореза (ЛОКЭ). Установлено, что образование устойчивых хелатов является определяющим фактором при определении аминокислот. Показано, что аналитические сигналы аминокислот и пептидов, содержащих легко окисляющиеся сульфгидрильные группы (цистеин, глутатион), соответствуют продуктам их окисления катионами Cu^{2+} . Для поглощающих в УФ-области аминокислот и аминов (гистамин, триптофан и тирозин) использование

принципа лигандного обмена позволило снизить пределы обнаружения в 2-3 раза, а также заметно повысить селективность их разделения.

Изучены возможности применения дендритных полимеров – водорастворимых олигосахаридных производных сверхразветвленного полиэтиленimina с различной степенью модификации мальтозой – в качестве псевдостационарных фаз и модификаторов кварцевых капилляров. Показано, что по сравнению с зонным вариантом улучшилась воспроизводимость параметров миграции аналитов и увеличилась селективность разделения смеси таких белков как лизоцим, миоглобин, инсулин и альбумин.

Разработана методика приготовления полиметакрилатных монолитных капиллярных колонок на основе глицидилметакрилата, метилметакрилата и этиленгликольдиметакрилата (инициатор – AIBN) с последующей постфункционализацией бутилэтиламином для формирования электроосмотического потока для капиллярной электрохроматографии (КЭХ) белков. Полученный сорбент содержит поры диаметром от 300 до 600 нм (микропоры), необходимые для высокой эффективности разделения аналитов, и макропоры (>1,5 мкм), обеспечивающие проницаемость колонки. Изучено влияние природы, концентрации буферного электролита (от 5мМ до 20мМ H_3PO_4) и содержания ацетонитрила (20-50 %, объемн) на разделение модельной смеси белков (альбумин, инсулин, лизоцим и миоглобин) в условиях КЭХ. Предел обнаружения 0,2 мкг/мл. Приготовлены PLOT-колонок с использованием дендритных полимеров. Оценку воспроизводимости покрытия проводили по величине ЭОП. Охарактеризовано влияние состава, концентрации и pH буферного электролита на разделение белков в условиях КЭХ с использованием PLOT-колонок.

На кафедре АХ Уральского ГУ определены электрофоретические подвижности комплексов ионов Mg(II) , Ca(II) , Al(III) , Mn(II) , Fe(III) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) , Cd(II) и Pb(II) с ЭДТА (Y) в боратном буферном растворе при pH 9,18. Для двухвалентных металлов четвертого периода величины подвижностей MeY находятся в соответствии с рядом Ирвинга-Вильямса и прямо пропорциональны константам устойчивости комплексов. Наблюдается прямолинейная зависимость подвижности комплекса MeY от отношения второго потенциала ионизации к радиусу иона Me^{2+} не только для

переходных металлов четвёртого периода, но и для других двухвалентных металлов (Mg, Ca и Cd).

Показана возможность определения ионов меди(II) методом КЗЭ в виде комплекса с ЭДТА в напитках различной природы (фруктовый сок, чай, растворимый кофе, газированная вода). Разработаны методики пробоподготовки листового чая к электрофоретическому анализу, включающие заваривание, открытое кислотное разложение, а также закрытое кислотное разложение с использованием микроволнового излучения. В зависимости от выбранного способа пробоподготовки возможно определение как общего содержания меди в чае, так и того его количества, которое попадает в организм человека при употреблении напитка.

В ИИХ СО РАН выбраны условия определения нитрат-, фторид- и хлорид-ионов в растворах координационного полимера МП-101 методом КЭФ. Проверено мешающее влияние анионов с близкими к аналитам подвижностями: терефталат-иона, анионов вольфрам-фосфорной и вольфрам-кремниевой кислот. Разработаны методики КЭФ определения фторид, нитрат- и хлорид-ионов в щелочных растворах МП-101 и растворах вольфрам-фосфорной и вольфрам-кремниевой кислот с погрешностью до 7%. Оптимизированы условия определения наиболее токсичных форм мышьяка (арсената и арсенита) в водных вытяжках твердых природных проб методом КЭФ с использованием хроматного электролита в варианте косвенного детектирования. Показано, что влияние состава пробы в данных условиях выражено в меньшей степени, чем при использовании химической дериватизации. Разработана методика определения карбоновых кислот – метаболитов цикла Кребса – в митохондриальных экстрактах органов крыс с применением метода капиллярного электрофореза с фотометрическим детектированием. Для устранения влияния состава пробы на эффективность разделения и пределы обнаружения аналитов предложена схема пробоподготовки, которая позволила наблюдать изменение профилей цикла Кребса в зависимости от условий содержания подопытных животных.

Спектроскопические методы

Рентгеновские методы

В НИИ ПФ Иркутского ГУ получена теоретическая зависимость интенсивности рентгеновской флуоресценции сферической частицы от её размеров и химического

состава. Сопоставлены интенсивности рентгеновской флуоресценции кубической, плоской и сферической частиц равного объёма. Определены предельные размеры, для которых с заданной погрешностью можно пренебречь ориентацией частиц в пространстве. Оценена зависимость этих предельных размеров от спектрального состава первичного излучения и материала частицы.

На кафедре АХ Химфака МГУ предложена математическая модель, описывающая зависимость интенсивности рентгеновской флуоресценции от расстояния между энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным спектрометром (ЭДФС) и анализируемым образцом с учётом изменений интенсивности первичного рентгеновского излучения, поглощения рентгеновского излучения воздухом и анализируемой площади образца. Разработан эффективный способ повышения точности непрерывного РФА железорудных смесей на конвейере путём исключения некорректных результатов по мёртвому времени блока детектирования ЭДФС. Разработанный способ является универсальным и может быть использован при проведении РФА сыпучих и твёрдых материалов различного типа.

Разработаны алгоритмы, направленные на упрощение процедуры вычисления элементного состава многокомпонентных объектов с учётом матричных эффектов и повышение правильности результатов количественного РФА. Изучена возможность определения Fe, Co, Hg и Pb на пенополиуретановых сорбентах рентгенофлуоресцентным и дуговым атомно-эмиссионным методом. Показано, что совершенствование стадии формирования аналитического сигнала позволяет существенно расширить аналитические возможности гибридных сорбционно-спектроскопических методик определения тяжёлых металлов в водах (диапазон линейности градуировочной зависимости достигает 2 порядков, чувствительность определения лучше описанной в литературе на 1–2 порядка).

В ООО «НПО «Спектрон» на вакуумном спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» показана возможность определения содержаний элементов с малыми Z (в т.ч. и водорода, у которого отсутствуют спектры рентгеновской флуоресценции) в органических соединениях при измерении интенсивности рассеянного рентгеновского излучения. На этом же спектрометре показана возможность идентификации органических соединений и взрывчатых веществ при измерении интенсивности флуоресцентного и рассеянного рентгеновского излучения.

Аттестованы методики определения массовой доли элементов (металлов): V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr и Pb, а также оксидов: MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, K₂O, CaO, TiO₂, MnO, Fe₂O₃ в порошковых пробах почв рентгенофлуоресцентным методом на аппаратах серии «СПЕКТРОСКАН МАКС», а также на спектрометрах серии «СПЕКТРОСКАН», свидетельство № 242/18-10, аттестация «ВНИИМ им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА».

В Северо-Восточном комплексном НИИ ДВО РАН для оценки гомогенности образцов сравнения в электронно-зондовом микроанализе с учётом всех факторов, влияющих на погрешности измерения интенсивности аналитической линии определяемого элемента, разработана методика исследования однородности образца по схеме двухфакторного дисперсионного анализа. Отмечено, что оценка гомогенности образца сравнения должна базироваться на реальных требованиях к точности количественного анализа исследуемого объекта. Методика применена для исследования гомогенности образца арсенопирита.

Проведена оценка точности методов пламенной фотометрии и РФА, используемых в СВКНИИ ДВО РАН при определении калия в горных породах различного типа. При сравнении результатов использованы рекомендации ОСТ 41-08-212-04 для внутреннего статистического контроля правильности и точности анализа по результатам измерений, получаемым принципиально различными методами. На представительном массиве данных сделан вывод об отсутствии систематических погрешностей для обоих методов и о хорошем совпадении их результатов в широком интервале содержаний К в горных породах.

Разработана методика рентгенофлуоресцентного определения содержаний основных порообразующих элементов и ряда микроэлементов с использованием сплавленных с флюсом двухслойных излучателей на основе борной кислоты (спектрометр S4 Pioneer). Кроме основных определяют 5 микроэлементов: V, Cr, Ni, Ba, Ce (пределы обнаружения 10, 4, 3, 20, 8 ppm, соответственно).

Разработана методика подготовки стеклянных дисков (излучателей для РФА) на автоматизированной установке для сплавления VULKAN 4 (флюс - тетраборат лития). Установлены оптимальные параметры сплавления проб с флюсом: соотношение флюса и пробы, время предварительного нагрева, время предсплавления и основного сплавления, время и скорость встряхивания тигля с расплавом, время разлива расплава на подложку, скорость подачи воздуха и время охлаждения диска. В сплавлении

применены «освобождающие вещества» NH_4Br и LiF . Опытным путём определены массы этих веществ, обеспечивающие полное выливание расплава из тигля и отлипание стеклянного диска от подложки.

В ИЗК СО РАН разработана методика рентгенофлуоресцентного определения содержаний Ge в горных породах с использованием спектрометра PIONEER фирмы Bruker. В качестве излучателя применяли спрессованный образец на подложке из борной кислоты. В качестве аналитической использовали GeK_α -линию (потенциал на аноде рентгеновской трубки 50 кВ, сила тока 40 мА, Al – фильтр толщиной 500 мкм на пути первичного излучения, время измерения 100 с, предел обнаружения 1 ppm).

Разработана методика неструктивного рентгенофлуоресцентного определения P, S, Cl, K, Ca, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr и Pb в жидких образцах молочных продуктов на спектрометре с геометрией полного внешнего отражения (TXRF) S2 PICOFOX. Теоретически и экспериментально изучено влияние поверхностной плотности излучателя на результаты анализа. Использование в качестве внутреннего стандарта раствора Ga позволяет учесть поверхностную плотность излучателя для элементов с атомным номером $Z > 20$. Для снижения систематических погрешностей при определении элементов с $Z \leq 20$ целесообразно вводить поправку K_i , учитывающую содержание сухого остатка в пробе. С помощью математического планирования эксперимента получены модели зависимости погрешности приготовления излучателей и пределов обнаружения аналитов от степени разбавления проб водой и объёма аликвоты, наносимой на подложку. Сформулированы рекомендации по приготовлению излучателей к TXRF. Жидкие пробы молока и молочных продуктов перед анализом следует разбавлять бидистиллированной водой в соотношении 1:2. Такая степень разбавления позволяет снизить неравномерность распределения жидких проб независимо от их жирности. Объём аликвоты, наносимой на подложку, не должен превышать 5 мкл: нанесение большего объёма приводит к увеличению погрешности анализа.

В ИГХ СО РАН исследована возможность одновременного определения содержания Fe и Mn, а также оценки отношений $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ общ и MnO_2/MnO общ по K-серии рентгеновского флуоресцентного спектра в железомарганцевых конкрециях. Определение валентного состояния Fe и Mn проводят обычно методами мокрой химии, однако высокие содержания Mn мешают определению FeO, а методики определения

содержания MnO_2 трудоёмки. Измерения выполнены на кристалл-дифракционном серийном рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 Pioneer. Относительное стандартное отклонение определения содержания MnO_2 составило 1.8% для диапазона содержания MnO_2 24.3-40.8 %. Оценка величин отношений FeO/Fe_2O_3 общ подтвердила, что Fe в образцах железомарганцевых конкреций содержится преимущественно в окисленном состоянии Fe^{3+} .

С помощью методов рентгеноспектрального микроанализа и рентгеноструктурного анализа определён химический состав двух новых минералов – ромбического лазурита и синтезированного силиката европия и калия.

Методика РФА растительных материалов на спектрометре S4 Pioneer опробована при определении элементного состава лекарственных растений. Изучался состав травы и подземных органов фиалки Лангсдорфа (*Viola langsdorffii* Fischer ex Ging.). В образцах установлено высокое содержание K (причём, существенно меньше его в подземных частях растения). Также относительно велики концентрации P, Mg, Ca, относящихся к жизненно важным элементам. Соли K необходимы для нормализации работы сердечно-сосудистой системы, P имеет большое значение в процессах обмена веществ и в энергетическом обмене, Mg снижает уровень холестерина в организме.

Разработана методика рентгенофлуоресцентного определения Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и Zr в тканях рыб. Метрологическое исследование методики показало, что для элементов Si, Cl, Mn, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr основной вклад в погрешность воспроизводимости вносит статистика счёта при измерении интенсивности флуоресценции. Сравнение пределов обнаружения: (3-10 ppm для Mn, Ni, Zr, Rb, Sr и Zn и 20-50 ppm для Cl, K, Ca, Fe и Cu) с приводимыми в литературе содержаниями этих элементов для различных водоёмов позволяет надеяться, что данные РФА могут быть пригодными при изучении состояния озера Байкал. Для Na, Mg, Al, Si, P и S диапазон содержаний в тканях рыб существенно выше границ количественного определения. Выводы, сделанные по результатам анализа проб планктона, мышц окуня и плотвы озера Байкал и Братского водохранилища свидетельствуют о перспективности использования РФА при долговременном мониторинге этих водных экосистем.

Атомно-эмиссионный анализ

В ИГХ СО РАН исследованы аналитические возможности сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением для определения золота и серебра в геологических пробах при использовании нового спектрального оборудования (НПФ "ВМК-Оптоэлектроника", Новосибирск). Спектральная установка "Поток" включает электродуговой генератор "Шаровая молния" и спектрограф СТЭ-1, оснащённый фотодиодной линейкой МАЭС с базовой экспозицией 1-4 мс и программным обеспечением АТОМ 3.2. Рассчитаны зависимости интенсивности сцинтилляционного сигнала для базовой экспозиции 4 мс и аналитической навески 150 мг от диаметра частиц Au и Ag при условии, что частицы имеют сферическую форму. Зависимости использованы для оценки размеров частиц Au и Ag в образцах. Получены распределения частиц золота и серебра по крупности для набора градуировочных образцов. Установлена удовлетворительная сопоставимость гранулометрических распределений частиц золота и серебра в ГСО, полученных при использовании МАЭС с высоким временным разрешением и системы регистрации на базе ФЭУ. Для современного спектрального оборудования и МАЭС с высоким временным разрешением разработана методика сцинтилляционного атомно-эмиссионного определения золота и серебра в порошковых пробах. Выбраны операционные условия получения последовательностей сцинтилляционных спектров. Рекомендован комплект градуировочных образцов для диапазонов определения валовых содержаний Au 0,01-10 г/т и Ag 0,03-20 г/т. Установлены метрологические характеристики результатов определения валовых содержаний Au и Ag, а также оценок размеров их частиц. Показано, что результаты сцинтилляционного анализа являются полуколичественными при удовлетворительной сопоставимости определений Au и Ag с данными пробирного анализа, атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии. Рассмотрены причины погрешностей сцинтилляционного анализа.

Оценка аналитических возможностей спектральной установки и программы АТОМ 3.2 позволила уточнить направления доработки системы МАЭС с высоким временным разрешением и дальнейшего развития компьютерных способов обработки сцинтилляционных спектров на основе теоретического развития и экспериментального уточнения модели сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа.

В Центральной лаборатории анализа вещества ГЕОХИ РАН создан аналитический комплекс, включающий спектрограф ДФС-8 на основе дуги постоянного тока с графитовыми электродами, регистрирующего блока ФЭК-ПЗС и программы обработки спектрометрической информации. Его использование позволяет воспользоваться преимуществами дугового атомно-эмиссионного метода анализа, увеличить линейность аналитического диапазона, использовать расширенный банк аналитических линий, программно учесть различные помехи анализа. Комплекс позволил вывести на современный уровень хорошо зарекомендовавший себя метод дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии. Комплекс применен для определения элементов платиновой группы, а также Ag, Au, Cu, Ni и Co в сульфидных рудах, вторичном сырье, промышленных растворах и других образцах. Подобраны оптимальные условия анализа (масса пробы, способ пробоподготовки, параметры дуги, время экспозиции, способ обработки сигнала и расчета содержания). Расчет содержания элементов по величине максимума пика, а не по его площади, позволяет снизить погрешность определения низких концентраций благородных элементов. Улучшены аналитические характеристики метода: предел обнаружения составляет $n \cdot 10^{-5}$ %, погрешность 3 - 5 %, экспрессность 3 - 5 мин. при использовании массы пробы 30 - 50 мг. Полученные результаты подтверждены сравнением с данными МС - и НАА - методов.

В лаборатории спектроскопических методов анализа ИПТМ РАН изучено влияние добавок MgF_2 , SrF_2 , ZnF_2 и $BaCl_2$ на характер испарения ряда редкоземельных элементов и иттрия из кратера электрода дуги постоянного тока с целью снижения пределов их обнаружения. Установлено, что максимальный рост интенсивности спектральных линий элементов наблюдается в присутствии добавки фторида цинка. Это объясняется, по-видимому, не только образованием летучих фторидов определяемых элементов, но и созданием оптимальных условий в плазме дуги для возбуждения ионных аналитических линий определяемых элементов при введении этой добавки. Показано, что использование фторида цинка способствует снижению пределов обнаружения редкоземельных элементов в графите на 1 – 2 порядка.

На кафедре АХ Уральского ГУ разработана методика определения примесей железа и меди в наноматериалах атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой, предназначенная для анализа керамических и металлических

наноструктурированных материалов на содержание железа и меди. Методика подготовлена к аттестации в ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии».

В ИНХ СО РАН усовершенствована методика прямого анализа органов животных с возбуждением эмиссионного спектра в двухструйном дуговом плазмотроне. Методика позволяет устранить влияние размеров крупных частиц (>100 мкм) на аналитический сигнал и уменьшить количество анализируемой пробы до 2-3 мг, что важно для проведения медико-биологических исследований с мелкими экспериментальными животными, например, при анализе фрагментов разных участков мозга мышей.

Атомно-абсорбционный анализ

На кафедре АХ Химфака МГУ предложены модели трехкамерных графитовых электротермических атомизаторов "тигель-ячейка-стержень", "стержень-ячейка-стержень" с двумя зонами испарения и общей аналитической зоной с независимой регулировкой нагрева каждой из них. Атомизаторы применены для анализа термомодифицированных проб и микропроб-конденсатов после независимых стадий низкотемпературного и высокотемпературного фракционного испарения твердых морских и речных взвесей и концентратов. В результате улучшены метрологические характеристики прямого атомно-абсорбционного определения взвешенных и растворенных форм металлов в природных водах.

На кафедре АХ Уральского ГУ разработаны методики:

1. «Атомно-абсорбционное определение меди в электролитах с помощью спектрометра SOLAAR М6 фирмы Thermo Electron». Методика аттестована ФГУП УНИИМ. Методика распространяется на медьсодержащие электролиты с содержанием посторонних примесей до 30 масс. %.

2. «Методика выполнения измерений массовых долей примесей свинца, сурьмы в медьсодержащих наноматериалах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией». Методика аттестована ФГУП УНИИМ и распространяется на керамические и металлические медьсодержащие наноструктурные материалы.

На кафедре АХ СПбГУ выполнен цикл исследований по оптимизации операций пробоподготовки при определении тяжелых металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией и Зеемановской коррекцией

неселективного поглощения. Найден ряд конкретных методических решений для определения в крови таллия и кадмия. Установлено, что при определении таллия достаточно разбавления пробы крови в пять раз по объему 0.1% раствором Тритона X-100. В качестве перманентного модификатора поверхности платформы Львова предложено использование RhCl_3 . Для устранения мешающего влияния хлоридов и органической матрицы крови предложено в качестве модификатора матрицы использовать смесь NH_4NO_3 и $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. В результате обеспечивается динамический диапазон 2-50 мкг/л. Воспроизводимость – не более 12% ско. Предел обнаружения таллия 0,2 мкг/л. Для определения кадмия необходимы разбавление крови в 20 раз деионизированной водой и модификация поверхности платформы графитовой кюветы 0.1% раствором гексагидрата платинохлороводородной кислоты. При этом обеспечивается динамический диапазон 0,02-10 мкг/л. Воспроизводимость – не более 10%, предел обнаружения 0,001 мкг/л

На кафедре АХ Кубанского ГУ исследованы характеристики новых Zr-Ir и W-Ir перманентных сорбентов-модификаторов на карбонизованной основе для определения мышьяка методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии (ЭТААС) с концентрированием арсина в графитовой печи (ГП). Результаты электронномикроскопических исследований, локального рентгеновского элементного анализа и измерения рентгеновской дифракции подтвердили равномерное формирование в карбонизованной основе карбидов циркония и вольфрама, частицы которых имеют размеры от 50 до 200 нм. Иридиевая компонента присутствует в виде наночастиц (5–10 нм) конденсированных систем с карбидообразующим металлом. Подтверждено достижение необходимого уровня чистоты перманентных систем в ходе их синтеза в графитовой печи. Исследованы параметры этапов концентрирования арсина новыми сорбентами-модификаторами и атомизации мышьяка: температура концентрирования, скорость поступления реагентов, время концентрирования, температура стадии атомизации. Оптимизированные режимы использованы при определении As в образце поверхностной природной воды. Пределы обнаружения мышьяка, достигнутые с использованием новых сорбентов-модификаторов (7 нг/л для Zr-Ir модификатора и 5 нг/л – для W-Ir модификатора) не уступают известным на сегодняшний день системам концентрирования и атомно-абсорбционного определения гидридообразующего элемента.

В ВИМС разработана методика «Определение меди, кобальта, никеля, цинка и свинца атомно-абсорбционным методом в твердых полезных ископаемых мирового океана».

Спектрофотометрия в видимой и УФ-области

На кафедре общей и неорганической химии Саратовского ГУ проанализировано использование хемометрических алгоритмов для качественного и количественного определения металлов в смесях, сплавах и поливитаминных препаратах. Для этого проведена сравнительная апробация различных алгоритмов декомпозиции УФ-спектров и спектров видимой области (MILCA, SNICA, SIMPLISMA, RADICAL, JADE, MCR-ALS) двух- и трехкомпонентных смесей платиновых металлов, комплексов цветных и черных металлов с 4-(2-пиридилазо)-резорцином и ЭДТА. Данный подход не требует предварительного знания качественного и количественного состава смеси. Показано, что наилучшим алгоритмом декомпозиции спектров смесей различных металлов является MILCA. Идентичность выделенных и экспериментальных спектров оценивали по коэффициентам корреляции, значения которых во всех случаях были более 0.9, то есть идентификация проведена с 99% вероятностью. Результаты количественного анализа смесей проверены с помощью индексов a_{mag} , значения которых во всех системах не превышает 0.10. Для проверки правильности спектро-хемометрического метода определения цветных металлов использован метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФА). Результаты, полученные методами хемометрики и методом РФА, сопоставлены с использованием F- и t-критериев и показано, что они принадлежат одному распределению и систематическая погрешность отсутствует, т.е. предлагаемая хемометрическая методика надежна. Относительная погрешность спектро-хемометрического определения меньше, чем метода РФА. Таким образом, возможно совместное определение различных металлов в образце. Алгоритм MILCA на сегодняшний день представляет собой один из наиболее точных и надежных алгоритмов определения аналитов в различных объектах.

На кафедре химии и технологии редких и рассеянных элементов МГАТХТ разработана методика спектрофотометрического определения германия в висмутсодержащих оксидных стеклах, используемых в качестве СО компонентов сенсорных элементов. Показано, что определение германия может быть проведено с использованием полосы поглощения 450 нм, в диапазоне содержания от 0,5 до 24%

масс., Sr не более 0,03. Разработана методика оценки однородности стекловидных образцов, содержащих оксиды висмута и германия, основанная на использовании локального спектрофотометрического метода определения германия в составе стекол. На основании проведенного анализа однородности оптимизирована технология синтеза стекол с целью использования их для аналитического контроля сложных оксидных объектов.

На кафедре АХ Омского ГУ рассмотрена общая методология количественного спектрофотометрического анализа неразделенных смесей органических соединений. Независимо от природы смеси (нефтепродукты, лекарственные препараты, пищевые продукты и т.п.) и от используемой области спектра, анализ направлен на решение одной из четырех типовых задач: а) определение единичного компонента смеси; б) одновременное и раздельное определение ряда компонентов смеси; в) определение суммарного содержания ряда структурно или функционально однотипных компонентов; г) одновременное и раздельное определение нескольких групп однотипных соединений (структурно-групповой анализ). Выявлены основные проблемы, возникающие в задачах каждого типа, и возможные способы решения этих проблем. Показано, что одной из наиболее сложных и общих является проблема неаддитивности светопоглощения, что обычно связано с взаимодействием компонентов. Рассмотрены способы оценки отклонений от аддитивности (ОА), способы прогнозирования ОА, связь величины ОА с концентрациями компонентов, способы снижения влияния ОА на результаты анализа смеси. Предложено использовать отклонения от аддитивности светопоглощения в качестве инструмента исследования супрамолекулярных взаимодействий в растворах органических соединений.

На кафедре физической и АХ Воронежской ГТА разработаны новые методики экстракционного разделения и селективного СФ-определения витаминов группы В в двух- и трехкомпонентных смесях в водных растворах и фармацевтических препаратах с применением расчетного метода Фирордта. Методики характеризуются низкими пределами обнаружения (от 5 мг/дм³), экспрессностью (10 – 15 мин) и относительно небольшой погрешностью определения витаминов, которая для бинарных смесей не превышает 5 %, для тройных – 10 %).

На кафедре АХ Воронежского ГУ разработана методика определения тритерпеновых сапонинов – производных олеаноловой кислоты – методом прямой УФ-

спектрофотометрии с использованием в качестве СО агликона определяемых сапонинов – олеаноловой кислоты. Суммарное содержание сапонинов в этом случае может быть определено в пересчете на их общий агликон. Кроме того, разработаны методики определения никотиновой, аскорбиновой, фолиевой кислот и рутина в бинарных и тройных смесях двумя методами: Фирордта и дифференциально-спектрофотометрическим методом. Погрешность определения в бинарных смесях не превышает 7%, а в тройных - 11%. Новизна предлагаемых решений подтверждена патентами РФ. Предложена методика СФ определения (+)-катехина и кверцетина при их совместном присутствии. Показано, что для определения данных флавоноидов применение метода Фирордта приводит к меньшим величинам относительного стандартного отклонения.

Спектроскопия диффузного отражения, цветометрия. *На кафедре АХ МГУ* изучены кислотно-основные, спектрофотометрические и цветометрические характеристики 1,2-дигидроксиантрахинон-3-сульфокислоты (ализаринового красного С, АКС) и 4-диметиламино-азобензол-4'-сульфокислоты (метилового оранжевого, МО) в водных растворах. Определены молярные коэффициенты поглощения и цветометрические функции (ЦФ). Показаны преимущества цветометрии перед спектрофотометрией по молярным коэффициентам поглощения и ЦФ. Спектрофотометрическим методом в расчетном и графическом вариантах определены константы диссоциации АКС при ионной силе 0.1–0.5 и МО при ионной силе 0.01-0.2.

На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ получены спектры диффузного отражения зон аспарагиновой и глутаминовой кислот, электрофоретически выделенных и визуализированных с помощью специальных композиций на основе нингидрина. Построены функции Кубелки-Мунка, проведено сравнение с электронными спектрами поглощения продуктов реакции в растворах и установлена возможность отдельного определения указанных кислот по спектрам диффузного отражения на целлюлозной матрице.

Люминесцентный метод. *На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ* изучены флуоресцентные свойства антибиотиков хинолонового и тетрациклинового классов (оксолиновой кислоты, энрофлоксацина и доксициклина) на неорганическом полярном сорбенте – силикагеле (Сорбфил АТСХ). Показано, что предварительная модификация силикагеля мицеллярными растворами различных типов ПАВ и солями лантаноидов

позволяет увеличить интенсивность флуоресценции. Модификация силикагеля мицеллами Бридж-35 увеличивает собственную флуоресценцию доксициклина в 3.6 раза, а модификация мицеллами Бридж-35 и ионами Tb(III) увеличивает интенсивность флуоресценции комплекса с переносом энергии с энрофлоксацином и оксолиновой кислотой в 1.5 и 2.0 раза, соответственно. Разработана сорбционно-люминесцентная методика определения доксициклина в лекарственном препарате «Доксициклин», диапазон определяемых концентраций $2 \cdot 10^{-5} \text{ М} - 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, предел обнаружения - $1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$. Правильность установлена методом «введено-найдено». Разработаны флуориметрические методики определения рутина и кверцетина по тушению сенсibilизированной флуоресценции бинарного хелата Eu^{3+} -ТГА в мицеллярных растворах ПАВ. Интенсивность сенсibilизированной флуоресценции Eu^{3+} зависит от природы мицелл ПАВ и максимально возрастает (в 400 раз) в мицеллярной среде Бридж-35. В присутствии рутина/кверцетина флуоресценция Eu^{3+} -ТГА тушится (механизм – статический) в 2,2 /6,4 раза, соответственно. Диапазоны определяемых концентраций для рутина $4.0 \cdot 10^{-6} - 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, кверцетина $1.0 \cdot 10^{-6} - 6.0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, пределы обнаружения $2,9 \cdot 10^{-6}$ и $7,5 \cdot 10^{-7} \text{ М}$, соответственно. Методика апробирована на лекарственном препарате «Аскорутин», S_r менее 0,01. Правильность контролировали фотометрическим методом.

Инфракрасная и рамановская спектроскопия

На кафедре АХ Воронежского ГУ с использованием ИК-спектроскопии и компьютерного моделирования изучен механизм взаимодействия в водных растворах водорастворимых витаминов – активаторов окислительного метаболизма (никотиновая, аскорбиновая, фолиевая кислоты, рутин) с синтетическими водорастворимыми карбоцепными полимерами ряда поли-N-виниламидов. Показано, что высокая эффективность экстракционных систем обусловлена образованием ассоциатов за счет водородных связей между полимером и витамином. Рассчитаны константы устойчивости образующихся комплексов. Методом ИК-спектроскопии установлен состав комплексов «фосфатидилхолин – металл» с солями кобальта, никеля и марганца. Показано, что соотношение компонентов в комплексах составляет 1:1.

Лазерные методы. Термолинзовая спектроскопия

Лазерная атомно-флуоресцентная спектрометрия. В лаборатории спектроскопических методов анализа ИПТМ РАН с целью создания нового метода контроля газовой фазы с помощью ЛАФС продолжено изучение процессов, происходящих в газовой фазе при магнетронном реактивном распылении ванадия в атмосфере аргона с добавлением кислорода. На примере ванадия показано преимущество магнетронного режима распыления по сравнению с диодным (расширение диапазона рабочих давлений газа и увеличение интенсивности флуоресцентных спектров на 1.5-2 порядка); найдена зависимость интенсивности и соотношения флуоресцентных и эмиссионных спектров от напряжения и разрядного тока тлеющего разряда, а также давления и состава атмосферы разряда при непрерывном распылении; исследована динамика изменения флуоресцентных спектров при изменении длительности разряда и времени задержки измерения флуоресцентного сигнала в импульсном режиме тлеющего разряда; исследована зависимость интенсивностей спектральных линий ванадия и его оксида от парциального давления кислорода в газовой фазе и показан переход поверхности мишени в окисленное состояние при парциальных давлениях кислорода $(3-4) \times 10^{-2}$ Па.

Лазерная интерферометрия. На кафедре АХ Воронежского ГУ усовершенствован способ локально-распределительного анализа многокомпонентных растворов методом лазерной интерферометрии. Особенностью предложенной схемы и системы регистрации интерферометрической установки явилось использование вместо нескольких лазеров с различной длиной волны одного аргонового лазера, дающего одновременное излучение трех длин волн (488.5, 514.8 и 647.8 нм). Полученные интерферометрические картины регистрировались тремя видеокамерами с частотой дискретизации 24 Гц и представлялись в цифровом виде. Усовершенствованный вариант многочастотной лазерной интерферометрии позволяет проводить динамический локально-распределительный анализ колебательных концентрационных полей двух компонентов в неизотермических условиях с минимизацией измерительных погрешностей.

Лазерно-индуцированная спектрометрия. В ИГХ СО РАН совместно с фирмой ООО "СОЛАР ТИИ" (Минск, Беларусь) исследованы аналитические возможности лазерно-индуцированной спектрометрии (LIBS) при элементном анализе порошковых геохимических проб, в том числе с высоким содержанием органического вещества. Для

анализа использовались пробы и разработанные в ИГХ СО РАН ГСО растительного и животного происхождения, почв и осадков, горных пород и руд. Из порошковой пробы прессовалась таблетка диаметром 13 мм и высотой 1,5-2 мм, весом 200-300 мг. Измерения выполнены на спектрометре LEA-500S с программным обеспечением ATILLA (ООО "СОЛАР ТИИ", Минск, Беларусь). Спектры регистрировали в разных спектральных диапазонах. За один лазерный импульс испарялось $\approx 7-20$ мкг пробы. Показана возможность прямого определения биофильных и токсичных элементов (K, Na, P, S, Zn, Mn, Se, I, As, Cd, Sb, Bi, Ag и др.) с пределами обнаружения 0.01-5 ppm. Воспроизводимость интенсивности линий в различных лазерных импульсах для одной таблетки составила 4-8 % отн., несмотря на то, что место фокусировки лазера на поверхность таблетки менялось от импульса к импульсу. Безусловным преимуществом метода LIBS является простая пробоподготовка, которая не требует изменения фазового состояния пробы даже при содержании органического вещества > 90 мас. %; не нужны "чистые газ", реактивы и т.д. При атомно-эмиссионном элементном анализе геохимических проб ограничения в применении спектрометра LEA-500S обусловлены тем, что одновременно регистрируемый спектральный диапазон составляет только ~ 25 нм. Для определения широкого круга элементов необходима перестройка спектрометра и неоднократный повтор измерений в разных спектральных диапазонах для каждой таблетки. Кроме того, в программном обеспечении ATILLA ограничен набор вариантов вычисления интенсивности фона и аналитических сигналов, отсутствуют математические способы учёта матричных и спектральных влияний, обычно используемые при компьютерной обработке спектральных данных. Испытания продемонстрировали необходимость и направления доработки методического и программного обеспечения лазерного спектрометра LEA-500S. Несмотря на выявленные проблемы, метод LIBS имеет хорошие перспективы применения в элементном анализе природных и техногенных образцов, для оценки неоднородности материала и представительной навески СО состава природных сред.

Термолинзовая спектрометрия. *На кафедре АХ Химфака МГУ* при помощи методов термооптической спектроскопии исследованы термодинамические и кинетические характеристики важных для аналитической химии и биологии процессов на поверхностях раздела фаз на уровне следовых количеств. Определены характеристические константы этих процессов и основные факторы, влияющие на

чувствительность методик определения на их основе. Показано, что чувствительность термооптических измерений возрастает вследствие образования коллоидных продуктов реакций. Дополнительный выигрыш можно получить и за счет использования кинетических характеристик этих реакций. Получен выигрыш в чувствительности в 1 – 2 порядка как в растворах, так и на поверхности раздела фаз.

Радиоспектроскопические методы (ЯМР)

В Иркутском ГУ на основе измерения релаксационных характеристик ядер ^{17}O методом спектроскопии ЯМР водной матрицы в системе «гуминовое вещество-вода-органический токсикант» предложена модель их детоксикации. Механизм детоксикации связан с тем, что образуются связи в комплексах «Ароматический фрагмент.... H^+ » (менее прочные, чем вода-вода) и бифуркатные связи молекул воды (протон вступает в образование двух водородных связей), и ослабляются Н-связей в межглобульном пространстве. Доминирование этих процессов при взаимодействии ароматических фрагментов молекул гуминовых веществ с молекулами воды компенсирует проявление эффектов гидрофобной гидратации под действием метильных, метиленовых и метиновых групп, что приводит к ярко выраженным детоксикационным свойствам гуминовых веществ.

Изучено влияние изотопного состава воды на фрагментное распределение дейтерия в этаноле при биоконверсии D-глюкозы в тяжелой воде. Изотопный состав конечного продукта определен методом спектроскопии ЯМР ^{13}C . С повышением концентрации тяжелой воды спектр образующихся изотопомеров существенно расширяется, вплоть до полного замещения протия этильной группы на дейтерий. При биоконверсии D-глюкозы в растворах дейтеровой воды наблюдается нивелирование в относительном содержании дейтерия в метильной и метиленовой группах этанола. Наблюдаемая аналогия в распределении изотопомеров в воде и образующегося в ней спирта связана с особенностью протекания обменных реакций внутри субстрат-ферментного комплекса.

Интерпретация результатов работы проведена в рамках общепринятой схемы Эмбдена-Майерхофа-Парнаса. При биоконверсии D-глюкозы в присутствии *Saccharomyces cerevisiae* концентрация тяжелой воды влияет на фрагментное распределение дейтерия, полученного в ней этанола. Относительное содержание дейтерия в метильной и метиленовой группах этанола зависит от изотопного состава исходной воды.

Другие спектроскопические методы

На кафедре АХ им. И.П. Алимарина МГАТХТ продолжены исследования 4D структурной динамики быстропротекающих процессов. Несмотря на важность определения усреднённых геометрических параметров и средних амплитуд тепловых колебаний ядер, в таких “статических” молекулярных структурах фактически устраняется связь между функциональными особенностями молекулы, её поведением в химических реакциях и строением. Исследования когерентной динамики ядерной подсистемы молекулы в возбуждённом состоянии в пространстве и времени приоткрывает истинную природу её энергетического ландшафта.

Для понимания поведения молекулы, имеющей сложный ландшафт поверхности потенциальной энергии, необходимо её изучение в связанном 4D пространственно-временном континууме, открывающем возможности требуемой интеграции триады: “Структура – Динамика – Функция”. Для этого могут быть использованы методы TRED (UED) (Time Resolved Electron Diffraction) или UED (Ultrafast Electron Diffraction), UXD (Ultrafast X-Ray Diffraction), которые совместно с фемтосекундной спектроскопией позволяют изучать динамические особенности поведения молекулы, приоткрывающие пути протекания химических процессов.

Метод дифракции электронов с временным разрешением, TRED или UED, открыл возможности изучения когерентной ядерной динамики лазеро-возбужденных молекул и промежуточных состояний мономолекулярных реакций, индуцированных в поле лазерного излучения. Использование пикосекундных и фемтосекундных электронных импульсов предопределило в дальнейшем развитие метода дифракции рентгеновских лучей с временным разрешением (UXD), сверхбыстрой электронной микроскопии с временным разрешением (UEM), динамической просвечивающей электронной микроскопии (DTEM). Введение времени в дифракционные методы и разработка принципов исследования когерентных процессов в пространстве четырёх измерений (пространственно-временном 4D континууме) открыло возможности исследования когерентной ядерной динамики не только свободных молекул, но и конденсированных сред. В целом это предопределило создание и развитие новой области физической химии – когерентной структурной динамики или когерентной химии, для которой совокупность спектральных и дифракционных методов, основанных на различных

физических принципах и взаимодополняющих друг друга, является в настоящее время основным инструментом исследования.

Масс-спектрометрия

В ИИХС РАН в развитие способов предварительной дериватизации для определения методом масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) гидроксид-содержащих полимеров изучены возможности использования силилирования (введение триметилсилильных и фтофемесильных групп) и ацилирования (введение бутирильных групп) для детального структурного исследования блоксополимеров полиэтилен- и полипропиленгликолей, этоксилированных и пропоксилированных глицеринов, фенилзамещенных полисилсесквиоксанов. Для достижения количественной дериватизации предложено использовать активацию реакций ультразвуковым полем. Проведена оптимизация экспериментальных методик (подбор матрицы, растворителей для полимера и матрицы, выбор мощности лазерного луча, подбор способа нанесения образца на мишень) в зависимости от типов полимеров. Показано, что использование предварительного силилирования и ацилирования гидроксид-содержащих олигомеров различного строения в сочетании с масс-спектрометрией МАЛДИ позволяет однозначно устанавливать число свободных функциональных групп в каждом индивидуальном олигомере, улучшать разделение олигомеров и увеличивать отношения сигнал/шум. Предложенный подход является незаменимым при анализе минорных компонентов олигомерных смесей. При использовании силилирования впервые обнаружен матричный эффект: в зависимости от типа используемой матрицы в масс-спектрах одних и тех же продуктов химической модификации обнаруживались пики ионов дериватизированных, частично дериватизированных и недериватизированных олигомеров. Разработаны алгоритмы для создания программ расчета масс-спектров МАЛДИ исходных и дериватизированных олигомеров с целью определения природы катионирующего агента, молекулярной массы, количества функциональных групп в каждом индивидуальном олигомере.

В ИГХ СО РАН предложена методика определения изотопных отношений широко распространённых в природе элементов кремния и серы с использованием мультиколлекторного ИСП-масс-спектрометра NEPTUNE (Thermo Scientific, Bremen, Germany) в режиме среднего разрешения и двух систем ввода образца Apex-Q (Elemental Scientific Inc., Omaha, NE, USA) и Aridus (CETAC Technologies, Omaha, NE, USA). После

предварительного MW-разложения твёрдых проб в автоклавах (Ethos, Milestone, Monroe, CT, USA) измерены отношения трёх изотопов кремния и трёх из четырёх стабильных изотопов серы в образцах воды Байкала и озёр Канады, осадков, почв, биоты, створках современных и выделенных из древних осадков оз. Байкал диатомовых водорослей. Показано чёткое фракционирование изотопов кремния в зависимости от типа природного образца. Установлено, что фильтрованные образцы воды обогащаются изотопом ^{34}S .

На кафедре АХ СПбГУ теоретически обоснована и экспериментально доказана возможность элементного и изотопного анализа в масс-спектрометре с тлеющим разрядом в качестве источника ионов (Люмас-30).

На кафедре АХ Воронежского ГУ совместно с лабораторией масс-спектрометрического анализа ИФиЭХ им. А.Н.Фрумкина методом MALDI осуществлена идентификация (+)-катехина, кверцетина, рутина и нарингина в модельных растворах и в экстрактах растительного сырья. Показано наличие в семенах винограда флавоноидов, относящихся к группе катехинов.

Методом масс-спектропии проанализированы образцы фосфолипидов (ФЛ), выделенных из масла льна и чумы, стандарта ФЛ – Лецитина (ICN Bionical), а также растворов ФЛ с металлами (Co, Mn, Ca). Это позволило уточнить строение фосфолипидов, их жирнокислотный состав, а также подтвердить данные о том что в природных объектах ФЛ могут находиться в связанных с металлами комплексах.

На кафедре органической химии Химфака МГУ разработаны и аттестованы в системе Ростехрегулирования РФ 12 новых методик определения в природной и морской воде органических соединений с пределом обнаружения не хуже 50% от величины рыбохозяйственной ПДК. Изучены причины запаха мяса и тканей серых китов, обитающих в районе Чукотки. Запах связан с загрязнением нефтяными углеводородами и обусловлен продуктами их метаболизма, прежде всего, карбонильными соединениями. Предложены новые дериватизирующие реагенты для повышения информативности тандемных масс-спектров для de novo секвенирования природных нетриптических пептидов.

Начата работа по созданию библиотеки масс-спектров МАЛДИ для микроорганизмов. Продемонстрирована высокая надежность таких спектров для идентификации микроорганизмов.

На кафедре АХ Химфака МГУ разработана методика определения РЗЭ в горных породах методом ИСП-МС после предварительного сорбционного концентрирования на РоI-ДЭТАТА сорбенте. С целью сброса матрицы подобраны условия сорбционного концентрирования РЗЭ на хелатообразующем РоI-ДЭТАТА сорбенте. При суммарной концентрации в образце менее 20 мкг/г РЗЭ извлекаются количественно. Разработаны ИСП-МС методики определения токсичных и жизненно важных элементов в биологических пробах (кровь, моча, плазма крови, волосы и т.д.). В большинстве случаев использованы разнообразные методики пробоподготовки (минерализация в СВЧ поле, концентрирование). Исследованы факторы, влияющие на чувствительность и правильность ИСП-МС определения аналитов. Разработаны приемы, позволившие либо устранить эти факторы, либо скорректировать методики определения (использование уравнений регрессии, введение внутреннего стандарта, подбор адекватных растворов сравнения). Разрабатывается ИСП-МС методика определения галлия в моче, цельной крови и сыворотке для исследования динамики трансформации в организме галлиевого комплекса GaQ₃, входящего в состав нового антиракового препарата. Определена растворимость комплекса в моче, исследовано влияние компонентов пробы на сигнал галлия. Предел обнаружения галлия (критерий 3 σ), определяемый сигналом холостого опыта в чистой деионизованной воде и моче, разбавленной в 50 раз, составляет 60 нг/л.

В ИНХ СО РАН показана возможность применения лазерной ионизационной масс-спектрометрии (ЛИМС) для анализа пленок на поверхности кремния толщиной от 10 до 1000 нм. Изучены топология и линейные размеры кратеров при лазерной абляции пленок различного состава, нанесенных на поверхность кремния. Установлена зависимость эрозии различного состава пленок от энергии и частоты импульса лазера. Показано, что минимальная глубина кратеров достигается при плотности мощности в зоне обработки $(1-2) \cdot 10^8$ Вт/см² и различна для разных материалов (от 0,2 мкм для хрома до 1,1 мкм для алюминия).

Ядерно-физические и радиоаналитические методы

На кафедре АХ СПбГУ выполнен цикл теоретических и экспериментальных исследований, направленных на расширение аналитических возможностей мессбауэровской спектроскопии. С целью учета влияния степени дисперсности анализируемых объектов предложена методика расчета коэффициентов, зависящих от среднего размера частиц, из которых состоит образец. Проведены теоретические

расчеты влияния матричных эффектов на результаты количественного анализа железосодержащих фаз. Проведен теоретический анализ методических особенностей мессбауэровской спектроскопии при исследовании суперпарамагнитной релаксации. Проведено сравнение математических моделей, используемых для обработки экспериментальных спектров для получения количественной информации об изучаемых системах. Возможности мессбауэровской спектроскопии при исследовании суперпарамагнетиза продемонстрированы на примерах анализа различных магнитных наносистем: композитах наночастиц магнетита (Fe_3O_4) в аморфных и кристаллических оксидах и гидроксидов железа.

В лаборатории инструментальных методов и органических реагентов ГЕОХИ РАН разработан высокочувствительный анализатор нептуния в почвах и природных водах. Принцип действия анализатора основан на использовании активированной нептунием люминесценции кристаллофосфоров. Люминесценцию возбуждают с помощью мощного УФ-светодиода и регистрируют в ИК-области InGaAs-фотодиодом с термоэлектрическим охлаждением. Анализатор защищен патентом РФ. Анализатор отличается высокой чувствительностью и простотой конструкции. Предел определения нептуния в модельных грунтовых водах составил **0,3 пг** (объем пробы 0,1 мл). Анализатор может использоваться для контроля утечек нептуния на больших расстояниях от мест долговременного хранения.

В лаборатории радиоаналитических и электрохимических методов ГЕОХИ РАН разработан новый подход для радионуклидного картирования образцов методом активационной автордиографии. Смысл картирования радионуклидов состоит в том, что для набора коаксиально расположенных пикселей обрабатываемой серии изображений проводится оценка динамики изменения радиоактивности, что подразумевает решение обратной задачи- деконволюции кривой распада на одну или несколько экспонент (в зависимости от количества точек, характера кривой распада, погрешности экспериментальных данных и др.). Такой способ интерпретации автордиографических изображений до сих пор не использовали. Разработано программное обеспечение для обработки изображений и интерпретации полученных результатов. Цифровые автордиографические изображения предварительно обрабатываются с целью линеаризации зависимости яркости пикселя от оптической плотности изображения. Для этого введено понятие виртуального сканера и

подготовлено программное обеспечение. Серия вторичных (мета) изображений, представляющих динамику распада, позволяет судить о распределении радионуклидов по поверхности пробы. Метод обеспечивает надежное обнаружение Pd-Pt включений и оценку распределения других элементов. Разработанный комплекс значительно расширяет возможности цифровой гамма-активационной автордиографии для скринингового анализа большеразмерных геологических образцов за счет заметного роста селективности анализа.

В лаборатории радиохимии ГЕОХИ РАН разработан способ получения твердого раствора диоксида плутония в матрице диоксида урана (МОКС-топлива) с использованием разложения на воздухе при $200\div 300^\circ\text{C}$ гомогенной смеси диаквадигидроксиламината уранила с гидроксидом плутония. Добавление гидроксиламина к нитратным растворам, содержащим $95\div 70$ мас. % урана и $5\div 30$ мас. % плутония (соотношения отвечают составу МОКС-топлива ядерных энергетических установок), приводит к восстановлению плутония до трехвалентного состояния и селективному соосаждению U и Pu в виде гомогенной смеси гидроксиламината уранила с гидроксидом плутония без примесей. Это позволяет использовать содержащие уран и плутоний нитратные растворы без их предварительной очистки от примесей. Преимущества способа в том, что в раствор вносится единственный реагент – гидроксиламин, позволяющий объединить восстановление Pu(VI) и/или Pu(IV) до Pu(III), и провести соосаждение урана и плутония в виде $\text{UO}_2(\text{NH}_2\text{O})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и гидроксида плутония в одну стадию.

Затем проводят разложение полученного осадка на воздухе при $200\div 300^\circ\text{C}$. Минимальная температура разложения обусловлена характером термолиза дигидроксиламинатных комплексов уранила, который заканчивается при $\sim 200^\circ\text{C}$. Проводить разложение при температурах выше 300°C нецелесообразно из-за того, что присутствие кислорода воздуха на стадии разложения осадков начинает оказывать влияние на состав конечного продукта.

Синтезированы модифицированные формы многостенных углеродных нанотрубок «Таунит» и сверхсшитых полистиролов типа твердофазных экстрагентов импрегнированием фосфорорганическими соединениями и ионными жидкостями. Использовали многостенные углеродные нанотрубки УНТ «Таунит» (производство ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов), полистиролы высокой степени сшивки (ССПС), в

качестве модифицирующих комплексообразующих соединений – фосфорорганические лиганды, применяемые для экстракционного извлечения актинидов и редкоземельных элементов из азотнокислых растворов: дифенил(дибутилкарбамоил-метил)фосфиноксид (КМФО), трибутилфосфат (ТБФ), триоктилфосфиноксид (ТОФО) и ионные жидкости фосфониевого и имидазолиевого типа (Cyphos IL-101 и $[C_4MIm^+]PF_6^-$). Новые сорбционные материалы эффективны по отношению к актинидам и редкоземельным элементам в азотнокислых растворах и могут быть использованы для их избирательного извлечения.

Способ получения сорбционных материалов характеризуется простотой выполнения и одновременно обеспечивает подготовку сорбционного материала для последующего его использования.

Локальный анализ и анализ поверхностей

В НИИ «Квант» завершена разработка альтернативного метода рентгенофлуоресцентного анализа, базирующегося на новых принципах всех этапов анализа. В качестве аналитического сигнала используется отношение интенсивностей спектральных линий пары компонентов. Это сняло проблему зависимости результатов от размера, формы, качества поверхности образцов, аппаратурных и геометрических условий съемки спектров. Анализ проводится в предельно тонких слоях, снятых с образцов, что исключает матричные эффекты, упрощает анализ и повышает его точность. Разработана методика получения тонких слоев на шлифовальных бумагах, которая позволяет анализировать образцы любых форм и размеров без их фактического разрушения. Получена формула для количественного анализа по относительным интенсивностям аналитических линий в тонких слоях. Обоснована зависимость интенсивности спектральных линий от атомного, а не массового, содержания элементов в пробе.

На кафедре АХ Воронежского ГУ методом сканирующей электронной микроскопии определены размер и доля проводящих участков поверхности ионообменных мембран различной природы, установлено увеличение значений этих параметров у образцов после кондиционирования, температурного и токо-температурного воздействия. Методом атомно-силовой микроскопии в соответствие с международными стандартами измерены феноменологические параметры поверхности ионообменных мембран. Амплитудные параметры и рассчитанная фрактальная

размерность поверхности мембран различной природы достаточно всесторонне характеризуют не только шероховатость поверхности, но и ее морфологические особенности.

Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что клиноптилолитовый туф имеет сложный рельеф поверхности, образованный микрокристаллами и агрегатами различных минеральных фаз. Установлено наличие в каркасе природного сорбента каналов и пустот, значительно различающихся по размерам и форме. Средний размер полостей и каналов (5-200 нм) уменьшается после иммобилизации глицина и составляет 1-90 нм. Отсутствие полостей и каналов большого размера в образце, содержащем глицин, указывает на то, что аминокислота закрепляется в данных местах в виде ассоциатов. Для исходного образца сорбента структурными единицами поверхности являются блоки, тогда как для сорбента, содержащего глицин, таковыми являются линейные цепочки, образованные ассоциатами аминокислоты.

В лаборатории химического анализа ИОНХ РАН установлены особенности рентгеновских эмиссионных спектров при возбуждении сигнала с использованием капиллярной рентгеновской оптики и энергодисперсионной регистрации. На примере спектров большинства чистых элементов показано, что наблюдаемый спектр представляет собой суперпозицию флуоресцентного спектра и энергодисперсионной дифрактограммы. Установлены основные закономерности формирования таких спектров, предложены схемы их интерпретации, позволяющие исключить влияние на результаты локального рентгенофлуоресцентного анализа дифракционной компоненты.

В ИОНХ РАН, ИЭМ РАН и Калужском ГУ разработана математическая модель искажения области генерации аналитического сигнала при электроннозондовом микроанализе объектов с проводящим покрытием. На примере геологических объектов показана адекватность предложенной модели.

xxx

В 2010 г. в отчете НСАХ мало представлены работы, связанные с анализом нанослоев и отдельных наночастиц. Такие работы ведутся в ряде ведущих научных центров, однако находятся в начальной стадии.

Представленная в отчете работа из НПО «Квант» носит спорный характер. Значительная часть научного сообщества не разделяет ряд утверждений. Прежде всего, предложенная схема рентгенофлуоресцентного анализа не является

«альтернативной», утверждение о принципиальных преимуществах для градуировочной характеристики использования шкалы атомных, а не массовых долей, по мнению ряда ведущих специалистов, является недоразумением.

Кинетические методы

На кафедре стандартизации и сертификации МГАТХТ разработаны методики определения иридия и родия, основанные на их каталитическом действии на реакцию окисления сульфарсазена периодатом калия в режиме проточно-инжекционного анализа. Диапазон определяемых концентраций: $(0,10 - 0,80) \times 10^{-2}$ мкг/мл иридия и $(0,5 - 10) \times 10^{-2}$ мкг/мл родия. Предложена методика определения осмия по каталитической индикаторной реакции окисления броматом калия мышьяка(III) и нейтрального красного в непрерывном проточном и проточно-инжекционном режимах. Выявлены закономерности протекания реакции в разных проточных системах и даны рекомендации по выбору оптимального варианта. Правильность разработанных методик подтверждена методом «введено-найдено» и определением металлов в ГСО.

Биохимические и биологические методы

Ферментативные методы

На кафедре АХ Химфака МГУ в рамках создания оптических биосенсоров для определения фенольных соединений разработаны способы получения на поверхности стекла оптически прозрачных пленок {хитозан-лакказа}, {хитозан-тирозиназа}, {желатин- α -циклодекстрин}, {желатин- β -циклодекстрин}, {желатин-2-гидроксипропил-циклодекстрин}. Разработаны методики определения 20 – 250 мкМ гидрохинона с использованием пероксидазного и лакказного сенсоров, а также пирокатехина с использованием пероксидазного, лакказного и тирозиназного сенсоров (ДОС 20 – 200; 10 – 100 и 10 – 100 мкМ, соответственно). Сенсоры на основе комплексов пероксидазы, лакказы и тирозиназы с хитозаном могут быть использованы для тест-определения гидрохинона и пирокатехина в диапазоне концентраций 10 – 500 мкМ. Перспективы аналитического применения указанных полиэлектролитных комплексов ферментов, обладающих более высокой стабильностью и каталитической активностью, чем нативные биокатализаторы, продемонстрированы на примере определения фенольных соединений (гидрохинона, пирокатехина, крезолов, рутина, кверцетина) в

нерастворимых в воде непрозрачных объектах без предварительного отделения матрицы.

В результате изучения кинетики окисления *o*-хлорфенола *трет*-бутилгидропероксидом, катализируемой пероксидазами хрена (ПХ) и сои (ПС), в водно-органических средах в присутствии диметилсульфоксида, 1,4-диоксана, диметилформамида, ацетонитрила и этанола показано, что наибольшую эффективность катализа и специфичность по отношению к *o*-хлорфенолу проявляет ПХ. Эффективность пероксидазного окисления *o*-хлорфенола *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии гидрофильных ИЖ — тетрафторборатов 1-бутил-3-метилимидазолия ([BMIm][BF₄]) и N-бутил-4-метилпиридиния ([BMPy][BF₄]) — зависит от источника фермента, катиона ИЖ и природы водного буферного раствора как соразтворителя. В [BMPy][BF₄] индикаторная реакция с участием обеих пероксидаз не протекает. При высоких (70% об.) содержаниях [BMIm][BF₄] ПХ в 4 раза более эффективный катализатор, чем пероксидаза сои; при этом эффективность превращения *o*-хлорфенола в среде [BMIm][BF₄] – вода (70 : 30 об.%) сопоставима с таковой при проведении реакции в смеси вода-диметилсульфоксид (60:40). Оптимальной буферной системой для проведения индикаторной реакции в присутствии 70 об.% [BMIm][BF₄] является смесь 2-(N-морфолино)этансульфоновая кислота – NaOH с концентрацией 0,1 моль/л и pH 5,5. С использованием ПХ и ПС разработаны методики определения *o*-хлорфенола в смешанных водно-органических средах при их оптимизированных составах и в присутствии 70% об. [BMIm][BF₄] с c_n 3 – 17 мкМ соответственно.

Установлено, что скорость окисления катехоламинов пероксидом водорода в присутствии пероксидазы хрена возрастает в ряду α -метилдопа – адреналин – добутамин, что позволило использовать эту реакцию в качестве индикаторной для определения добутамина без применения специальных приемов повышения скорости реакции. Для определения медленно окисляющихся субстратов пероксидазы – адреналина и α -метилдопы – предложен подход, основанный на субстрат-субстратной активации в присутствии L-тироксина и 4-аминоантипирина соответственно. Разработаны чувствительные, простые и экспрессные методики определения 5 – 20 мкМ добутамина, 1 – 200 мкМ адреналина и 10 – 100 мкМ α -метилдопы и применены в анализе твердых и жидких лекарственных форм ряда фармацевтических препаратов.

Биосенсоры

На кафедре АХ Казанского ГУ разработаны способы чувствительного определения нуклеиновых кислот, основанные на их взаимодействии с феноксазиновыми красителями, ковалентно связанными с поликарбоксилированными полимерами. Взаимодействие протекает по механизму интеркалирования и приводит к закономерному изменению сигнала окисления-восстановления нейтрального красного, измеряемого с помощью вольтамперометрии, потенциометрии и импедиметрии. Показано, что присутствие феррицианид-ионов повышает чувствительность определения ДНК в искусственной сыворотке крови. В оптимальных условиях разработанный способ позволяет определять 10 аттомоль нативной ДНК из пробы объемом до 10 мкл. Диапазон определяемых содержаний ДНК составляет 10 аттомоль – 100 пикомоль при общей продолжительности измерения 30 – 40 мин. Разработаны потенциометрические способы определения интеркаляторов ДНК и ДНК-повреждающих факторов, основанные на регистрации потенциала сенсора на основе аддуктов электрополимеризованных фенотиозинов и ДНК, закрепленных на поверхности стеклоуглерода, в присутствии определяемых соединений. В случае поли(Метиленового синего) концентрационная зависимость сигнала имеет перегиб, соответствующий насыщению ДНК данным интеркалятором. Повреждение ДНК вызывает смещение точки перегиба или его исчезновение. В случае поли(Метиленового зеленого) взаимодействие ДНК с интеркаляторами вызывает изменение наклона градуировочной зависимости, линейной во всем интервале изученных концентраций. Метод позволяет определять до 0.1 мкМ даунорубицина и 0.01 мг/л ионов свинца(II).

Разработан экспресс-метод определения инсектицидов, основанный на регистрации фотосинтетической активности микроводорослей *Chlorella pyrenoidosa*, модифицированных наночастицами магнетита, с помощью печатного графитового электрода, закрепленного на поверхности постоянного магнита. На электрод наносили каплю суспензии микроводорослей, содержащую феррицианид калия. Под действием магнитного поля водоросли концентрируются на поверхности рабочего электрода. Сигналом служил ток окисления-восстановления феррицианида, регистрируемый при периодическом освещении электрода, поляризованного при –600 мВ, естественным светом. Максимальная разность токов между периодами освещения и затемнения (по 30 с каждый) зависела от концентрации клеток в суспензии и присутствия гербицидов.

Наблюдалась линейная зависимость разности тока от концентрации атразина и пропазина в интервале концентраций соответственно 0.9 – 74 и 0.6 – 120 мкМ. Несмотря на простоту конструкции, сигнал на гербициды характеризуется хорошей воспроизводимостью (s_R при определении гербицидов $\leq 7\%$ для $n=3$ с разными порциями суспензии микроводорослей).

В продолжение исследований, связанных с разработкой моноаминоксидазных биосенсоров на основе графитовых печатных электродов, модифицированных наноструктурированной берлинской лазурью, рассмотрено действие на аналитические возможности биосенсоров защитной пленки нафтона. В качестве аналитического сигнала, зависящего от концентрации продуктов окислительного дезаминирования субстратов или эффекторов фермента, использовали пик при потенциале 0.0 В. Использование в качестве матричного материала бычьего сывороточного альбумина обеспечивает щадящее действие на каталитическую активность иммобилизованного фермента. Для антидепрессантов разного химического строения, таких как петилил, амитриптилин, сертралин, коаксил (трициклические), флуоксетин (дициклический), пиразидол (тетрациклический), линейная область рабочих концентраций $1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-4}$ М, что меньше, чем у биосенсоров без пленки нафтона. Рассмотрены аналитические возможности разных фермент-субстратных систем с биогенными аминами: МАО – дофамин, адреналин, серотонин, тирамин, для определения имипрамина, адеметионина, феназепамы, карбамазепина и винпоцетила, проявляющих ингибирующий эффект. Наилучшие результаты получены при определении винпоцетина с использованием серотонина как субстрата МАО ($1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-3}$ М, $c_H = 5$ нМ). Установлено, что биосенсор с берлинской лазурью, покрытый нафтоном, более устойчив к изменению внешних условий. Разработанные биосенсоры хранятся не менее 30 дней при $t +4$ С° практически без изменения каталитической активности. На одном биосенсоре возможно проводить не менее 25 – 30 измерений, время отклика биосенсора – не более 5 мин.

Для повышения избирательности действия биосенсоров по отношению к рассматриваемым антидепрессантам разработаны иммуноферментные сенсоры (ИФС) на основе модифицированных печатных графитовых электродов, иммобилизованных антител, дающих селективный отклик на группу трициклических антидепрессантов. Сочетание иммунологической реакции и биоэлектродокаталитического окисления положено в основу функционирования предлагаемых иммуноферментных сенсоров.

Изучение действия антидепрессантов на различные фермент-субстратные системы: холинэстераза – бутирилтиохолин хлорид, щелочная фосфатаза – 1-нафтил фосфат, L-цистеиндесульфгидраза – L-цистеин – показало, что в качестве метки в составе соответствующего иммуноферментного сенсора лучше всего использовать холинэстеразу. Этот выбор обусловлен тем, что электрохимическое поведение фермента хорошо изучено, он относительно доступен, такие лекарственные соединения, как флуоксетин, петилил, коаксил, сертралин, пиразидол (ди-, три- и тетрациклические антидепрессанты) не влияют на каталитическую активность иммобилизованной холинэстеразы. Разработанный ИФС позволяет определять петилил, сертралин, коаксил, пиразидол в диапазоне концентраций 1×10^{-8} – 1×10^{-4} М, c_n 7 – 9 нМ. Исключение составил бициклический антидепрессант флуоксетин, что отражает специфичность используемых антител по отношению к дициклическим антидепрессантам. Диапазон определяемых концентраций пиразидола на порядок меньше, что является следствием свойств используемых антител против трициклических антидепрессантов. Предложены схемы действия разработанных иммуноферментных сенсоров.

Разработаны новые амперометрические биосенсоры на основе графитовых печатных электродов и биочувствительной части, в которую входит щелочная фосфатаза (ЩФ) или цистеиндесульфгидраза (ЦДГ). Сенсор на основе иммобилизованной ЩФ можно использовать для определения некоторых антидепрессантов в диапазоне концентраций 1×10^{-8} – 1×10^{-4} М (c_n пиразидола и петилила – 6 – 8 нМ).

Предложен амперометрический биосенсор на основе печатных графитовых электродов и гомогената из растительных тканей (проростков пшеницы и огурца – источника цистеиндесульфгидразы – ЦДГ) для определения адеметионина и диклофенака (c_n 9.0 и 0.5 нМ соответственно). Модификация поверхности графитовых электродов Au или биметаллической системой Au-Ir позволяет увеличить отклик цистеиндесульфгидразного биосенсора и коэффициент чувствительности градуировочного графика в 1,5–2 раза в зависимости от определяемого соединения.

Показана возможность сочетания на единой подложке двух типов биосенсоров, в частности холинэстеразного и цистеиндесульфгидразного, с использованием одного или двух субстратов – бутирилтиохолин хлорида и (или) цистеина. Предложены разные схемы анализа на примере определения лекарственных соединений – диклофенака и

амфеникола. Зависимости между величиной тока и концентрацией определяемого вещества линейны в диапазоне $1 \times 10^{-11} - 1 \times 10^{-5}$ М для диклофенака и $1 \times 10^{-10} - 1 \times 10^{-6}$ М для амфеникола.

На кафедре АХ Химфака МГУ разработаны амперометрические микросенсоры для определения пероксида водорода путем электросинтеза берлинской лазури на поверхности микроэлектродов новой конструкции. Разработан импульсный метод электросинтеза берлинской лазури. Изучено влияние буферных слоев гексацианоферрата никеля на стабильность покрытий берлинской лазури и аналитические характеристики микросенсоров на их основе. Предложен способ структурирования берлинской лазури за счет предварительного синтеза макропористого золота на поверхности микроэлектродов. Показана применимость микросенсоров для определения пероксида водорода непосредственно в биологических объектах, в частности, в непрерывном режиме измерены скорости распада пероксида водорода, катализируемого цитохромоксидазами из митохондрий сердца быка и бактерии *Rhodobacter sphaeroides* и скорость генерации пероксида водорода субмитохондриальными частицами. Путем иммобилизации лактатоксидазы поверх микроэлектродов, модифицированных берлинской лазурью, создан биосенсор на лактат.

Разработана конструкция микроэлектрода со встроенным хлоридсеребряным электродом сравнения, работающего по двухэлектродной схеме с любым коммерчески доступным потенциостатом. Получено несколько типов микросенсоров для определения пероксида водорода, обладающих следующими достоинствами: низкий предел обнаружения (до $8 \cdot 10^{-9}$ М), высокий коэффициент чувствительности (до $2.6 \text{ А} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$), широкий диапазон линейности градуировочного графика (от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М), высокая стабильность (постоянный сигнал более 3 ч). Создан биосенсор на лактат с нижней границей определяемых содержаний 0.5 мкМ и коэффициентом чувствительности $0.5 \text{ А} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Разработана методика определения пероксида водорода в биологических системах. Показано, что при помощи микросенсоров можно регистрировать в непрерывном режиме даже небольшие изменения концентрации пероксида водорода в биологических объектах.

На кафедре химии Липецкого ГТУ разрабатываются методы иммобилизации биомолекул на поверхности электрода пьезокварцевого сенсора. Изучены условия электрогенерирования ультратонких пленок полиэтилена, полипиррола, политиофена на

золотом электроде пьезокварцевого сенсора, предназначенного для определения хлорамфеникола, методом циклической вольтамперометрии. Применение методов атомно-силовой микроскопии и пьезокварцевого микровзвешивания показало, что в результате формирования электрогенерированной полимерной подложки на основе полипиррола и последующего закрепления конъюгата через глутаровый альдегид увеличивается активная площадь поверхности электрода сенсора, о чем свидетельствует возрастание величин средней шероховатости поверхности биослоя; повышается конформационная подвижность хлорамфеникол-белкового конъюгата и увеличивается чувствительность сенсора.

Изучены условия получения самоорганизованных монослоев линейных (содержащие различные термальные функциональные группы) и некоторых гетероциклических тиосоединений (пиразол-3(5)-диазониевые соли и азаполигетероциклы), синтезированных *на кафедре органической химии Воронежского ГУ*.

В ИФВ РАН совместно с лабораторией экобиокатализа химического факультета МГУ полученные по технологии «слой за слоем» тирозиназный и холиноксидазный планарные биосенсоры адаптированы для анализа образцов крови. С использованием новых биосенсоров охарактеризован эстеразный статус человека, крысы и мыши. Биосенсорные измерения валидизированы параллельным спектрофотометрическим определением эстераз. Показано существенное различие в эстеразном статусе человека и стандартных лабораторных животных.

С использованием биосенсоров и спектрофотометрических методов установлено дозо-зависимое ингибирование бутирилхолинэстеразы и карбоксилэстеразы крови мышей через 1 час после внутрибрюшинного введения возрастающих доз диэтилфосфата при отсутствии изменения активности ацетилхолинэстеразы и нейротоксичной эстеразы, что свидетельствует о высокой чувствительности бутирилхолинэстеразы и карбоксилэстеразы как биомаркеров воздействия антихолинэстеразных соединений. Показано хорошее соответствие между биосенсорными и спектрофотометрическими измерениями.

В ИБФМ им. Г.К.Скрябина РАН разработана технология иммобилизации глюкозооксидазы на поверхности графитовых электродов, полученных методом матричной печати, и на стекловолокне путем сорбции, в результате связывания с

предварительно электроосажденным хитозаном, а также включения в полианилин. Сигналы биосенсоров, полученных на основе иммобилизованной глюкозооксидазы, различаются при использовании разных носителей и линейно зависят от концентраций фермента и глюкозы.

Иммунохимический анализ

В ИНБИ РАН изучено взаимодействие микотоксинов (охратоксин А, афлатоксин В1, зеараленон) со специфическими моноклональными антителами в водных и водно-органических средах. Показана возможность определения микотоксинов в иммуноферментных и иммунохроматографических системах в средах с высоким содержанием органического растворителя – до 35% метанола. Изучена кинетика образования иммунных комплексов с антителами и конъюгатами антитела–коллоидное золото. Оценена возможность использования конъюгатов коллоидного золота для усиления сигнала в оптическом биосенсорном определении микотоксинов, основанном на регистрации поверхностного плазмонного резонанса. Показана перспективность применения конъюгатов антивидовых антител, обеспечивающих 10-кратное снижение предела обнаружения в конкурентном иммуноанализе.

Получены специфические поли- и моноклональные антитела против фуллерена C₆₀; с их использованием проведена иммунодетекция свободных и конъюгированных форм фуллерена в различных средах. С использованием структурных аналогов фуллерена (фуллеренол, фуллеренаминокапроновая кислота) исследована специфичность распознавания поверхностных структур фуллерена антителами. Предел обнаружения фуллеренола с использованием разработанной методики ИФА составляет 1 нг/мл. Разработана методика экстракции фуллерена из биоматриц и перевода в растворимое состояние в системе диметилформамид – фосфатный буферный раствор. Показано, что предел обнаружения свободного фуллерена по разработанной методике ИФА составляет 1 нг/мл.

Охарактеризованы особенности детектирования специфических антител (серодиагностики) в проточной иммунохроматографической системе. Предложена методика серодиагностики, в которой благодаря использованию конъюгатов коллоидного золота с антигеном, исключается влияние неспецифических антител на степень связывания маркера и снижается предел обнаружения специфических антител.

Показана эффективность данного подхода для серодиагностики туберкулеза и бруцеллеза.

На кафедре общей и неорганической химии и кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ совместно с учеными Университета г. Гент (Бельгия) разработана иммуноферментная методика определения афлатоксина М1 в молоке и молочной продукции с визуальным детектированием результатов и с предварительным иммуноаффинным концентрированием. В качестве иммуноаффинного сорбента использовалась Сефароза 4В с иммобилизованными антителами. Предел обнаружения афлатоксина М1 составляет 40 нг/л. Для контроля качества пастеризованного молока пробоподготовка не требуется, а для анализа цельного и сухого молока, кефира и йогурта необходимо предварительное отделение жировой фракции центрифугированием. Разработанная методика является быстрой и высокопроизводительной (25 – 30 мин на анализ шести образцов) и дает не более 2% ложноположительных результатов при отсутствии ложноотрицательных результатов.

Совместно с учеными Университета г. Гент (Бельгия) разработана методика иммунофильтрационного определения охратоксина А в красном вине с визуальным детектированием результатов (ПО 2 мкг/л), основанная на использовании двух колонок, одна из которых содержала очищающий слой, а вторая – мембрану или гель с иммобилизованными антителами. Пробоподготовка состоит в разбавлении вина гидрокарбонатным буфером, содержащим добавки полиэтиленгликоля, и его пропускании через анионнообменник. Показано соответствие результатов, полученных с использованием предлагаемой и традиционной хроматографических методик.

Для определения зеараленона в зерне разработаны методики твердофазного ИФА и иммунофильтрационного анализа, основанные на использовании новых моноклональных антител. Охарактеризована специфичность антител по отношению к зеараленону, α -зеараленолу, α -зеараланолу и зеараланону, показано отсутствие взаимодействия с β -зеараленолом и β -зеараланолом, Предел обнаружения зеараленона в стандартных растворах с использованием иммунофильтрационных тестов составил 10 нг/мл, время проведения анализа 10 образцов – 25 мин. Несложная пробоподготовка позволила применить методики для определения зеараленона в зерне. ПО иммунофильтрационных тестов составил 100 мкг/кг.

Совместно с учеными Технического университета г. Мюнхен (Германия) разработана методика иммунохроматографического определения афлатоксина В₂ в орехах. Замена традиционных золотых наночастиц на магнитные микросферы на основе наночастиц Fe₂O₃, заключенных в оболочку из золота, позволила втрое снизить предел обнаружения – до 0,9 нг/мл. Показано полное совпадение результатов определения с данными подтверждающего метода – ВЭЖХ.

В ИБФРМ РАН разработана методология тестирования антител, миниантител и бактериофагов для создания биологического акустического датчика, предназначенного для исследования биологических реакций, протекающих в клеточных суспензиях, на основе специфических поликлональных кроличьих антител на эпитопы О-антигенов типовых и модельных штаммов *Azospirillum brasilense*, миниантител на поверхностные антигены *A. brasilense* штамма Sp245 и умеренных бактериофагов на микробные клетки *Escherichia coli* XL-1. ().

На кафедре химической энзимологии МГУ предложена методика определения лекарственного препарата хлорамфеникола (ХА) методом поляризационного флуоресцентного иммуноанализа (ПФИА). Оптимизирована методика подготовки проб образцов (не более 10 мин) с использованием насыщенного раствора сульфата аммония для определения ХА в молоке. Пределы обнаружения препарата в воде и молоке составили 10 нг/мл и 20 мкг/кг, соответственно.

Совместно с учеными Университета г. Болонья (Италия) разработаны методики ИФА с хемилюминесцентной детекцией для определения толуола и его аналогов; инсектицида имидаклоприда и тринитротолуола.

Совместно с учеными Сельскохозяйственного университета г. Пекина (Китай) синтезированы 10 иммуногенов, получены специфические антитела и разработана методика ИФА для определения красителя Судан I в пищевых продуктах с c_n 0,03 нг/мл, позволяющая определять краситель в томатных соусах и пастах без длительной пробоподготовки.

На кафедре химии Липецкого ГТУ установлены константы аффинности и коэффициенты кросс-реактивности поликлональных антител (получены в *Институте биохимии им. А.Н. Баха РАН*), предназначенных для определения ХА. Разработан проточный пьезокварцевый иммуносенсор на ХА. Сенсор апробирован для определения ХА в мясе, предел обнаружения 0,01 мкг/мл, диапазон определяемых концентраций 0,05

– 5,00 мкг/мл. Разработаны методики прямого определения С-реактивного протеина в биологических жидкостях с применением золотых наночастиц в одностадийном и двухстадийном режиме. Оптимизированы условия иммобилизации антител к С-реактивному протеину с применением супрамолекулярных структур на основе каликсаренов. Найдены условия определения стрептомицина в конкурентном формате с применением антител, сконъюгированных с наночастицами золота, рассчитаны коэффициенты усиления сигнала с помощью наночастиц. Применение наночастиц золота позволило снизить предел обнаружения стрептомицина с 0,6 нг/мл до 0,2 нг/мл. Разработана методика определения гентамицина в пищевых продуктах с помощью пьезокварцевого иммуносенсора.

Совместно с кафедрой химической энзимологии МГУ продолжены исследования по оптимизации условий определения аминогликозидных (стрептомицин, дигидрострептомицин, канамицин, амикацин, гентамицин, неомицин) и тетрациклиновых антибиотиков в пищевых продуктах методом ПФИА в одностадийном и двухстадийном форматах. Разработаны экспрессные методики определения гентамицина, канамицина и стрептомицина методом ПФИА.

Тест-методы

На кафедре АХ Химфака МГУ кремний-титановые золь-гель материалы использованы для твердофазно-спектрофотометрического и тест-определения (индикаторные трубки) 0,3-20% пероксида водорода в дезинфицирующих средствах.

Для определения антиоксидантной активности (АОА) индивидуальных соединений и растительных экстрактов предложена реакция окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина (ТМБ) периодатом и персульфатом. Исследовано два способа определения: получение окрашенного продукта окисления ТМБ и последующее измерение АОА аналита по уменьшению поглощения этого продукта («равновесный вариант») и измерение скорости образования продукта окисления ТМБ, которая замедляется в присутствии восстановителей («кинетический вариант»). Вещества, не обладающие антиоксидантной активностью, а также белки не мешают определению АОА. Предложен тест-вариант определения АОА с визуальным наблюдением окраски на фильтровальной бумаге.

В лаборатории проблем АХ ИОНХ РАН созданы и внедрены на ЗАО «БиоХимМак СТ» порошковые кремнеземальдегиды (и метод определения в них

альдегидных групп), характеризующиеся размерами зерен 40÷500 мкм, пор 60÷400 Å и статической обменной емкостью (СОЕ) 55÷245 мкмоль/г. На их основе синтезированы новые хромогенные материалы (1,2-дигидро-4-хлор-1-оксо-2Н-изохинолин-3-оилгидразидон-кремнезем, 8-гидрокси-3,5-дихлор-2-хинолилги-дразонкремнезем, 2''-гидрокси-3''-хлорпропилоксисульфатгаллеинкремнезем, 1-(2-карбоксиметоксифенил)-5-(бензоксазол-2-илформазанилкремнезем) и исследованы их сорбционные и оптические свойства. Разработаны индикаторные трубки для селективного определения железа, меди и свинца в бензинах.

Разработан экспресс-метод определения свинца в природных водах с помощью 1-(2-карбоксифенил)-5-(4-метил-6-метоксипиримидин-1-ил)-формазанилцеллюлозы.

Для определения рН, жесткости, хлоридов, нитритов, нитратов, железа общего, железа(II), марганца, суммы металлов и кремния составлен набор тест-средств, включающий различные индикаторные полосы и полоски-фильтры для обнаружения мелкодисперсного осадка, а также карманное устройство для прокачивания. Для обнаружения мелкодисперсного осадка использовали полоски-фильтры из бумаги-основы для экспресс-тестов марки I (по ТУ 13-730800-721-85). Установлены зависимости скорости фильтрования пробы через зону полоски диаметром 6 мм и оптической плотности при 430 нм этой зоны после прокачивания от количества мелкодисперсного осадка в пробе. Результаты анализа проб воды, полученные с помощью предложенного набора, были сопоставлены с результатами анализа с помощью стандартных методов. Набор может быть рекомендован для оценки эффективности фильтров для очистки воды, например фильтров UltraD (размер пор 0,1 мкм). Набор испытан Фирмой ООО «Синергетические технологии» (в системе «ГАЗПРОМА») с положительными результатами.

На кафедре физической и АХ Воронежской ГТА на основе различной экстрагируемости красителей из водных растворов разработан тест-способ определения природного красителя кармина красного в присутствии синтетических красителей. Обоснован выбор экстрагента и высаливателя, обеспечивающих отдельное определение красителей, оптимизированы условия экстракции. Способ апробирован при анализе безалкогольных напитков (Coca-cola) в Испытательной лаборатории по анализу пищевых продуктов при ВГТА.

Разработан экспресс-способ оценки качества спиртосодержащих жидкостей с применением сорбционной системы из 8-ми пьезосенсоров с различными по природе углеродными нанотрубками (методология «электронный нос»).

На основе наноструктурированного оксида алюминия, модифицированного растворами хромогенных реагентов, разработаны тест-полоски для мониторинга кислых и основных газов в воздухе рабочей зоны. Тест-средства механически прочные, гибкие, срок службы не менее 2х лет, возможно многократное обновление слоя реагентов.

НТК «Институт монокристаллов» Национальной АН Украины. Установлено, что степень изменения значения общего цветового различия, которая служит критерием для выбора шага колориметрической шкалы сравнения в визуальном тест-анализе, зависит от длины волны видимого спектра. Наименьшие значения соответствуют синему, голубому и зеленому, наибольшие – желтому, красному и фиолетовому цветам. Показано, что построение шкал сравнения с неоправданно большим шагом существенно "загрубляет" анализ.

На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ предложен тест-метод (в виде компаратора) определения нитрит-иона в водных вытяжках на уровне тысячных долей ПДК (диапазон определяемых содержаний нитрит-иона: (1,15 – 34,5) нг/мл), основанный на применении индикаторной системы *n*-нитроанилин (*n*-НА) – дифениламин (ДФА), эффективном экстракционном концентрировании органической аналитической формы (1-(4-дифениламин)-4-нитроазобензол) в фазу, насыщенную анионными ПАВ при комнатной температуре. Преимуществами предлагаемого тест-средства по сравнению с другими вариантами определения нитрит-иона являются высокая чувствительность индикаторной системы, легкость выполнения определения, низкий предел обнаружения данного токсиканта.

На кафедре АХ Кубанского ГУ совместно с ИОНХ РАН определены условия и метрологические характеристики (область ненадежной реакции и нижняя граница определяемых концентраций) тест-определения свинца с помощью индикаторных полос на основе 1-(2-карбоксиметоксифенил)-5-(бензоксазол-2-ил)формазилацеллюлозы. Для тестирования использованы зависимости коэффициентов диффузного отражения и цветометрических характеристик окрашенной зоны индикаторной полосы от концентрации свинца. В диапазоне значений рН от 3,8 до 8,0 кислотность среды не влияет на аналитический сигнал,

оптимальная длина волны 610 нм. Диапазон линейности зависимости R от pPb составляет $5 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М. Значения функции Кубелки-Мунка F линейно зависят от концентрации свинца в диапазоне от $1 \cdot 10^{-6}$ до $4 \cdot 10^{-5}$ М. С увеличением концентрации свинца, сопровождающимся увеличением интенсивности окраски сорбента, наблюдается уменьшение светлоты R и G каналов. Зависимость светлоты канала от концентрации свинца описывается убывающей экспонентой первого рода. С визуальным детектированием. Область ненадежной реакции соответствует значениям от $1,5 \cdot 10^{-7}$ М до $4,2 \cdot 10^{-7}$ М; относительная ширина области ненадежной реакции составляет 1,8 у.е.

Проточные методы анализа

В лаборатории проблем аналитической химии ИОНХ РАН предложены проточно-инжекционные методы определения ряда ароматических и гетероароматических соединений, обладающих высокой фармакологической активностью. Созданы высокопроизводительные системы проточно-инжекционного анализа для дифференциально-кинетического определения веществ со сходными химическими свойствами без их предварительного разделения: адреналин – норадреналин; адреналин – серотонин, леводопа – карбидопа, аскорбиновая кислота – цистеин, аскорбиновая кислота – глутатион и другие.

В Липецком ГТУ разработаны методики проточно-инжекционного определения стрептомицина, гентамицина и хлорамфеникола в пищевой продукции с помощью пьезокварцевого иммуносенсора. Исследованы условия определения стрептомицина с применением антител, сконъюгированных с наночастицами золота, рассчитаны коэффициенты усиления сигнала с помощью наночастиц золота, позволивших снизить предел обнаружения стрептомицина с 0,6 нг/мл до 0,2 нг/мл.

На кафедре АХ Химфака МГУ для определения фенольных соединений в варианте последовательного инъекционного анализа изучено взаимодействие дигидрокверцетина, кверцетина, рутина, кофейной, феруловой, галловой кислот в системе железо(III) - комплексообразующий реагент - фенольное соединение. В качестве комплексообразующих реагентов использованы 1,10-фенантролин и 1,3,5-трифенилтеразолия хлорид. Разработаны методики суммарного определения фенольных соединений, в частности определения кверцетина и дигидрокверцетина в фармацевтических препаратах и напитках.

В РХТУ им. Д.И. Менделеева реакции образования мононитрозотиоцианатов и диазотирования азиновых красителей использованы для проточно-инжекционного спектрофотометрического определения нитрит-ионов в природных водах и атмосферных осадках. Понижение предела обнаружения до 2 нг/мл достигнуто включением в систему стадии *on-line* концентрирования на анионообменнике.

На кафедре АХ СПбГУ предложен новый вариант циклического инъекционного анализа, гидравлическая схема которого предполагает образование аналитических форм определяемых веществ и их детектирование непосредственно в реакционной емкости анализатора за счет объединения последней с измерительной кюветой оптоволоконного спектрофотометра. Возможности найденного решения иллюстрируются на примере определения активного хлора в водных средах.

На кафедре стандартизации и сертификации МГАТХТ разработаны методики определения иридия и родия, основанные на его каталитическом действии в реакции окисления сульфарсазена периодатом калия в режиме проточно-инжекционного анализа. Диапазон определяемых концентраций $(0,10 - 0,80) \times 10^{-2}$ мкг/мл иридия и $(0,5 - 10) \times 10^{-2}$ мкг/мл родия. Предложена методика определения осмия по каталитической индикаторной реакции окисления броматом калия мышьяка(III) и нейтрального красного в непрерывном проточном и проточно-инжекционном режимах.

Микрочипы в аналитике

На кафедре АХ СПбГУ разработана технология изготовления микрочипов из кремния и алюминия для определения ДНК с помощью полимеразно-цепной реакции в реальном времени (ПЦР-РВ). Предложены новые способы модификации поверхности микрочипов гидрофобными и гидрофильными материалами.

В ИАиП РАН на прототипах микроаналитической системы продемонстрирована возможность разделения модельной смеси четырех аминокислот методом зонного капиллярного электрофореза на микрофлюидном чипе за время ~ 80 сек. Аминокислоты мечены флуоресцентной меткой, концентрация каждой аминокислоты - 10^{-5} М. В экспериментах использовались стеклянные микрофлюидные чипы с одноканальной топологией и длиной сепарационного канала 38 мм. Объем загружаемой в микрочип пробы 8-10 мкл, объем пробы при анализе – 800 пл. Полученные результаты являются основой для создания методик экспресс-анализа аминокислот.

В лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН развиты методы вещественного анализа и созданы прототипы новых инструментов с использованием процессов на межфазных границах в поликапиллярных системах микронного и субмикронного уровня.

Показаны возможности использования физико-химических процессов на межфазных границах в поликапиллярных системах с микронными и субмикронными каналами для развития методов вещественного анализа и разработки новых аналитических приборов в двух важнейших областях аналитической химии: создании микрофлюидных систем (лаборатория на чипе), и в разработке высокочувствительных методов рентгеноспектрального анализа. Создано миниатюрное лабораторное устройство, сочетающее свойства электрокинетического микронасоса и поликапиллярной хроматографической колонки и получены положительные результаты предварительных испытаний. Показано, что при вводе проб отдельных компонентов (солей щелочных металлов) в перекачиваемую жидкость не наблюдается уширения выходных пиков колонки из-за разброса в размерах единичных каналов. Развиты методы математического моделирования кинетики процессов массообмена в сорбционных микросистемах для концентрирования. С использованием портативного энергодисперсионного спектрального анализатора со сменными концентраторами многократного использования продемонстрирована возможность снижения пределов обнаружения металлов до 0.1 ppm при анализе модельных и реальных растворов. Совместно с Институтом Рентгеновской оптики создан портативный экспериментальный прибор, на котором апробирована новая комбинированная схема анализа 1 капли раствора объемом в несколько микролитров. Схема основана на испарении капли на гидрофобной поверхности в присутствии микрогранулы селективного к переходным металлам сорбента и последующем анализе твердой микрофазы с использованием поликапиллярной линзы Кумахова с фокусным пятном 10 мкм. С использованием сорбента ДЕТАТА со средним диаметром зерен 100 мкм и сорбента SAC 8 полистиролсульфокатионитного типа с диаметром зерен 50 мкм (ООО «Хромресурс»), а также единичных капель растворов, содержащих марганец, железо, кобальт, никель, медь и цинк на уровне 0,2 мг/л и выше, получены аналитически значимые спектры рентгеновской флуоресценции и оценены основные метрологические характеристики предложенного метода

Наноаналитика

На кафедре АХ МГУ предложены два способа получения новых наноструктурированных материалов на основе пенополиуретана (ППУ), модифицированного наночастицами серебра. Один заключается в получении наночастиц в растворе с последующей их сорбцией на пенополиуретане, второй - синтезе наночастиц непосредственно в матрице ППУ. Установлено, что наночастицы серебра в матрице ППУ сохраняют способность к поверхностному плазмонному резонансу. Предложено использовать синтезированные материалы в качестве чувствительных элементов оптических сенсоров для определения окислителей и восстановителей, принцип действия которых основан на образовании и разрушения наночастиц серебра в матрице ППУ.

На кафедре АХ МГАТХТ разработаны методы получения и определения состава, оптических, структурных и физико-механических характеристик УФ-протектных и фотоактивных композитных материалов на основе нанокристаллического кремния и карбида кремния - устойчивых коллоидных растворов, эмульсий, органо-неорганических полимерных гидрогелей, тонких гибридных полимерных плёнок, защитных покрытий на поверхности конструкционных материалов. Исследования направлены на создание гибридных гидрогелей для инкапсулирования различных биологически-активных веществ и их контролируемого выделения; изучение влияния эффектов размерного квантования и спектрально-структурных корреляций на изменения оптических свойств композитов, включающие влияние примесей, образующихся при хранении материалов в атмосфере воздуха. Измерены зависимости коэффициента поглощения и тензора анизотропии рассеяния света от плотности мощности падающего излучения; перераспределения энергии электронных возбуждений в колебательную энергию нанокристаллов. Изучается механизм образования и распределения примесей углерода при комнатной температуре и отжига в атмосфере воздуха, кислорода и восстановительных сред. Полученные результаты позволяют оптимизировать параметры, определяющие функцию распределения размеров наночастиц кремния, что дает возможность сделать направленный выбор конкретного спектрального диапазона, в пределах которого композит эффективно поглощает УФ-излучение, а также оптимизировать выбор химического состава матрицы композита с целью стабилизации поверхностных состояний наночастиц кремния для предотвращения их возможной

деградации, включая фотодegradацию при длительном воздействии УФ-излучения. Разрабатываются физико-химические принципы коррелятивной технологии создания нанокомпозитов с заданными спектральными свойствами на примере нанокристаллического кремния, инкапсулированного в оболочку диоксида, нитрида и оксинитрида кремния, устойчивых при высоких температурах и большой мощности УФ-излучения.

В лаборатории спектроскопических методов анализа ИПТМ РАН продолжены исследования возможностей синтезированных ранее углеродных нанотрубок (УНТ) для использования в аналитике. Установлено, что УНТ, полученные каталитическим пиролизом паров этанола, в зависимости от вида катализатора их синтеза различаются по способности к окислительной модификации, а в конечном итоге – сорбционной ёмкости, а также по дисперсности и консистенции синтезированных порошков. Показано, что сорбционная ёмкость модифицированных при прочих равных условиях УНТ в зависимости от катализатора изменяется в следующем порядке: Ni>Co>Fe. Установлено также, что материал, полученный на Ni катализаторе, обладает хорошими насыпными и гидродинамическими свойствами, что существенно при его использовании в качестве сорбента для хроматографических колонок. В то же время, использование Fe катализатора приводит к получению рыхлого, «ватаобразного» продукта, практически непригодного для колоночной хроматографии. Синтез УНТ на Co катализаторе даёт материал с промежуточными свойствами. Найденные различия физико-химических свойств УНТ связаны с обнаруженным отличием в морфологии продуктов, синтезированных на разных катализаторах.

На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ проанализировано содержание терминов, применяемых в области наноаналитики, и предложена классификация нанообъектов и нанотехнологий, составляющих предмет наноаналитики; рассмотрены области применения жидких и твердых нанообъектов и нанотехнологий в химическом анализе, а также методы, тенденции и проблемы анализа самих наноматериалов. Проведено сравнение особенностей жидких и твердых нанообъектов, показано их место в решении проблем химического анализа. Перечислены примеры нанотехнологий, широко применяемые в анализе. Выделены принципы и эффекты супрамолекулярной химии (использование самосборки и нанореакторов) и нанохимии (квантово-размерные ограничения, вызывающие эффекты поверхностного плазмонного резонанса,

аномальной люминесценции и поверхностной энергии наночастиц), используемые в наноаналитике. Приведены примеры новых направлений в наноаналитике, основанных на непосредственном 3D распознавании отдельных атомов и молекул на поверхности (сайт-специфическая, молекулярно-силовая спектроскопия, латеральная силовая микроскопия). Дано определение наноаналитики, как «раздела аналитической химии, развивающего принципы и методы применения в анализе нанотехнологий и особых свойств вещества в наноразмерном состоянии».

Оценена роль электростатического и гидрофобного факторов при взаимодействии альфа-аминокислот с мицеллярными наноагрегатами поверхностно-активных веществ (ПАВ) разных классов. Установлена связь фактора гидрофобности (P) 20 альфа-аминокислот с разным характером их локализации в мицеллярных наноагрегатах анионных ПАВ.

Методом спектра мутности определены размеры частиц и числовая концентрация мицелл пяти представителей неионных ПАВ (ОП-10, тритон X-100, ОФ-11, ОС-20, ОС-6) в отсутствие и присутствии фенола и сульфата натрия. Установлено, что с ростом размера частиц на 20-30% увеличиваются коэффициенты распределения и степень извлечения хромазуrola C в мицеллярную фазу неионных ПАВ на 10-20%. Добавки фенола способствуют увеличению солубилизации органического реагента на 15-20%.

Предложен подход к управлению аналитическими эффектами в системах карбонилсодержащие соединения – 2,4-динитрофенилгидразин, основанный на применении методологии экстракции комбинированными растворами ПАВ на основе точки помутнения и цифровой регистрации аналитического сигнала для цветометрии. Расширены возможности применения реакции карбонилсодержащих аналитов с 2,4-динитрофенилгидразином в фотометрии, цветометрии и в тестовом вариантех.

На кафедре физической и АХ Воронежской ГТА разработаны способы улучшения аналитических свойств кварцевых пьезосенсоров путем формирования на их поверхности сорбционных покрытий на основе наноструктурированных серебра и палладия и многостенных углеродных нанотрубок с дополнительным модифицированием их активными реагентами.

xxx

Анализ представленных результатов и сравнение их с 2010 годом позволяет отметить три факта: отсутствие расширения фронта работ по применению жидких

и особенно твердых нанобъектов в химическом анализе; некоторое снижение активности в центрах, уже зарекомендовавших себя ранее, и полное отсутствие работ по изучению свойств и анализу самих наноматериалов.

Аналитические приборы

На кафедре АХ им. И.П. Алимарина МГАТХТ ведутся работы по созданию портативных полупроводниковых сенсоров для мониторинга газовых сред (для обнаружения аммиака и его производных, гидразина, гидроксилamina, аминов и сероводорода, а также оксидов азота) на основе металлокомплексов порфиринов. Одной из основных задач является определение механизма проводимости и изменения функции отклика квазидвумерных координационных полупроводников при воздействии на их поверхность детектируемых веществ. Для решения поставленной задачи проводятся физико-химические экспериментальные исследования и развивается теоретическая модель функционирования квазидвумерных газочувствительных слоев металлопорфиринов – газочувствительных элементов сенсора. Разрабатываются новые методы выделения аналитического сигнала, основанные на наблюдаемом нами эффекте влияния фотовозбуждения на кинетику и величину отклика газочувствительного элемента.

На кафедре АХ СПбГУ совместно с фирмой «Люмэкс» завершена разработка времяпролётного масс-спектрометра Люмас-30» с тлеющим разрядом в качестве источника ионов. Проведены его промышленные испытания на базе НПО «Прометей».

Совместно с фирмой «Люмэкс» разработан и испытан на реальных объектах микрочиповый ПЦР-анализатор.

Во ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

- Разработан лабораторный расходомер-счетчик газа РГТ для измерений объемного расхода и объема азота или воздуха. Принцип действия расходомера-счетчика газа — термоанемометрический. Расходомер РГТ имеет 6 модификаций, диапазон измерений которых находятся в пределах от 0,1 до 50 дм³/мин. Предел допускаемой относительной погрешности измерения объемного расхода газа $\pm 1,0\%$.

- В целях обеспечения контроля загрязнения атмосферного воздуха взвешенными частицами мелких фракций PM10 и PM2,5 с учетом требований новых гигиенических нормативов разработана методика и соответствующее программное обеспечение для

расчета параметров инерционных сепараторов частиц: циклонов и импакторов. Изготовлены и исследованы экспериментальные образцы сепараторов частиц РМ10 и РМ2,5 для конкретных типов анализаторов пыли электроиндукционного ИКП-5 и радиоизотопного ДАСТ-1.

НПП «Буревестник» выпущена 6-я партия энергодисперсионных анализаторов БРА-18. Диапазон определяемых элементов – от Na до U, предел обнаружения в диапазоне элементов от Sr до Mo – 1 ppm. Отличительные особенности прибора: рентгенопрозрачное разделительное окно между измерительной камерой, где постоянно вакуум, и камерой образцов, где постоянно воздух, даже при анализе элементов с малыми атомными номерами. БРА-18 по аналитическим характеристикам находится на мировом уровне, но имеет указанное выше преимущество, которое позволяет отказаться от использования гелия при анализе элементов с малыми Z в жидких и порошкообразных продуктах. БРА-18 применяется в горнодобывающей промышленности, авиации, металлургии. Его закупили многие ВУЗы и университеты. Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализатор БРА-18 участвовал в межведомственных испытаниях отечественных рентгеноспектральных приборов в военной авиации. В ходе работ получены уникальные результаты по пределу обнаружения Cu, Fe и Zn (0.006 ppm) в отработанных маслах с концентрированием на фильтре «Владипор» из объёма 15 мл.

Прошёл сертификационные испытания первый отечественный кристалл-дифракционный анализатор серы в нефти и нефтепродуктах АСВ-1 для определения содержания серы в диапазоне от 5 ppm до 5 %. Получено свидетельство об утверждении типа средств измерений.

Проведены испытания на утверждения типа (материалы переданы во ВНИИМС) атомно-эмиссионного спектрального прибора ЭМИС с возбуждением эмиссионных спектров с помощью локального электрического разряда в жидкости, работающего в проточной системе.

В ООО «НПО «Спектрон» проведена модернизация устройств точной механики, электронных устройств, программного комплекса управления устройствами аппаратов и программно-методического обеспечения аппаратов для спектрального анализа серии «СПЕКТРОСКАН МАКС» и анализаторов серы серии «СПЕКТРОСКАН». Отработана конструкция, технология изготовления и налажен массовый выпуск вентилируемых

кювет для определения содержаний серы в углеводородах с помощью анализаторов серы серии «СПЕКТРОСКАН». Использование этих кювет упрощает работу оператора и заметно улучшает воспроизводимость измерений. Запущен в серийное производство волнодисперсионный анализатор серы в нефтепродуктах «СПЕКТРОСКАН SW». Он отличается высокими аналитическими характеристиками, удобством и простотой эксплуатации, полностью соответствует требованиям ГОСТа 52660, EN ISO 202884:2004, ASTM D 2622-05 и удовлетворяет прогнозу развития требования к анализаторам серы - определение содержания серы 1 мг/кг и ниже.

Проведены испытания и получены сертификаты соответствия требованиям ГОСТ Р 52319-2005 (МЭК 61010-1:2001), ГОСТ Р 51522-99 (МЭК 61326-1-97) на приборостроительную продукцию:

- аппараты рентгеновские для спектрального анализа серии «СПЕКТРОСКАН МАКС» (модификации «СПЕКТРОСКАН МАКС G», «СПЕКТРОСКАН МАКС GF», «СПЕКТРОСКАН МАКС F», «СПЕКТРОСКАН МАКС GV»);

- анализаторы серы рентгеновские флуоресцентные волнодисперсионные «СПЕКТРОСКАН SW»;

- анализаторы серы рентгеновские флуоресцентные энергодисперсионные «СПЕКТРОСКАН S» и «СПЕКТРОСКАН SL».

ООО «Прецизионные технологии» разработана программа Виртуального энергодисперсионного спектрометра (ВЭДС). Работа в этой программе практически полностью воспроизводит работу на реальном приборе, однако в отличие от программного обеспечения реальных приборов пользователь может использовать ряд существенных для осмысления процесса работы функций. Например, в широком диапазоне изменять конструктивные и режимные параметры прибора; контролировать изменение спектрального сигнала на любой стадии, начиная от генерации возбуждающего излучения и кончая вариантами обработки результирующего спектра; вести исследования влияния вкладов отдельных составляющих спектра на разных этапах его преобразования в тракте спектрометра на выходные характеристики; определять аналитические характеристики анализа. Программа ВЭДС разработана в рамках вычислительной среды X-Energo и функционирует под операционной системой MS Windows, начиная с Windows 98 и кончая Windows 7. Предназначена для обучения,

использования в исследовательской работе и поддержке продаж рентгеноспектрального оборудования.

Разработана программа реализации Модифицированного Способа Стандарта Фона (МССФ). Программное обеспечение реализует одну из последних отечественных разработок в части методик РФА, описанную в диссертационных работах В.М. Зайцева и А.В. Бахтиарова. Программа реализована аппаратно независимо и может обрабатывать данные как EDXRF, так и WDXRF приборов, поддерживающих экспорт результатов измерения в общедоступные выходные форматы. Поддерживается два режима: анализа – определение содержания рабочих образцов, и настройки – расчёта параметров МССФ для определённого типа продуктов. Все результаты сохраняются в базе данных, что позволяет обеспечить эффективное сопряжение программы с АСУТП предприятия. Программа МССФ разработана в рамках вычислительной среды X-Energo и функционирует под операционной системой MS Windows, начиная с Windows 98 и кончая Windows 7. Предназначена для обучения и для автоматизации процесса анализа с использованием РФА.

На кафедре физической и АХ и кафедре безопасности жизнедеятельности Национального исследовательского инновационного Томского ПУ доведены до серийного выпуска, проведены государственные испытания по утверждению типа и внесены в Госреестр средств измерений:

- вольтамперметрический анализатор TA-Lab – автоматизированный прибор настольного исполнения с тремя каналами измерений и двумя встроенными источниками ультрафиолетового облучения анализируемых растворов. Режимы работы – инверсионная вольтамперметрия с постоянноточковой, ступенчатой, дифференциальной импульсной и квадратно-волновой разверткой поляризующего напряжения. Для управления работой анализатора, обработки, отображения и хранения результатов используют программное обеспечение TA-Lab, установленное на IBM-совместимый персональный компьютер. Анализаторы подключают к компьютеру через USB-порт;

- электрохимический анализатор TA-Универсал – автоматизированный прибор настольного исполнения, в состав которого входит потенциметрический и вольтамперметрический измерительные преобразователи, одна электрохимическая ячейка для измерений потенциметрическим методом, три электрохимических ячейки

для измерений вольтамперометрическим методом, два источника ультрафиолетового облучения анализируемых вольтамперометрическим методом растворов. Для управления работой анализаторов и обработки результатов измерений используют IBM-совместимый персональный компьютер. Анализаторы подключают к компьютеру через USB-порт;

- рН-метр/иономер ТА-Ион – автоматизированный прибор настольного исполнения, в состав которого входит измерительный преобразователь, магнитная и погружная мешалки, позволяющие проводить перемешивание анализируемого раствора, и держатель электродов. Принцип действия – измерение электродвижущей силы электродной системы, образуемой индикаторным электродом и электродом сравнения, и преобразование ее в значение водородного показателя (рН), молярной концентрации. Для минимизации погрешности измерений рН в анализаторе имеется возможность автоматической температурной компенсации. Для управления работой рН-метрами/иономерами ТА-Ион, обработки, отображения и хранения результатов измерений используют программное обеспечение ТА-Ион, установленное на IBM-совместимый персональный компьютер. Анализатор подключают к компьютеру через USB-порт. Питание рН-метрами/иономерами ТА-Ион осуществляют от USB-порта компьютера.

На кафедре аналитической и физической химии Самарского ГТУ в рамках проекта ФЦНТП «Разработка электрохимического анализатора поверхности» (ГК №П2477) разработан компьютеризированный комплекс аппаратуры ЭФА-11 для локального электрохимического анализа поверхности и его методическое обеспечение. Разработаны базовый блок анализатора ЭФА-11, интерфейс для связи базового блока с компьютером и пакет программ «ЭФА» для обработки поляризационных кривых, результатов исследования или анализа поверхности. Предложены методики локального электрохимического анализа металлов, порошковых и композиционных материалов, покрытий и пленок, эпитаксиальных слоев полупроводниковых структур, наноматериалов. Комплекс ЭФА-11 обеспечивает количественную оценку качества защитных покрытий (толщина, состав, наличие дефектов); исследование и анализ нанослоев и их распределения по поверхности; анализ оксидных и солевых пленок на поверхности печатных плат; анализ гальванических покрытий, металлов и сплавов; исследование процессов взаимной диффузии, коррозионных свойств материалов.

Преимущество «ЭФА-11» заключается в использовании новой методологии локального электрохимического анализа, которая существенно упрощает аппаратное оформление метода и эксплуатацию прибора. Возможно использование ЭФА-11 для исследования наноматериалов, покрытий, пленок, многослойных полупроводниковых структур, металлов и сплавов в приборостроении, микроэлектронике, технологии нанесения покрытий, пленок и эпитаксиальных слоев.

На кафедре физической и АХ Воронежской ГТА разработан комплекс методик для анализа пищевых продуктов, сырья, функциональных добавок, воды (сточной, питьевой, снеговой), пластизоля с использованием статического анализатора газов «МАГ-8» на основе матрицы 8-ми сенсоров пьезорезонансного типа с разнохарактерными покрытиями на электродах. Разработан макет миниатюрного флеш-детектора на основе селективного газового пьезосенсора с автономным питанием и функцией накопления результатов измерений.

В НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины сконструированное ранее портативное фотометрическое устройство "Фототест" для инструментального тест-анализа твердофазных полупрозрачных образцов (ППУ, бумага, пленки и др.) для работы в полевых условиях преобразовано в простейший портативный фотоколориметр. Для этого предложено фотометрирование производить с применением широкого набора цветных светофильтров (диапазон от 380 до 760 нм), изготовленных с помощью цветного принтера из прозрачных офисных пленок после нахождения необходимых цветовых координат в системе *RGB* по программе Spectra, efg's Computer Lab. Преимуществами использования таких светофильтров являются узкая полоса и высокий коэффициент пропускания, простота изготовления и малая стоимость. Формы спектров и максимумы поглощения, полученные при фотометрировании окрашенной таблетки ППУ при помощи предложенного устройства и стационарного спектрофотометра «СФ-2000 БИО» с приставкой для диффузного отражения, полностью совпадают.

Разработан макет мини-лаборатории "в чемоданчике" для тест-анализа природной воды в полевых условиях после разрушения в ней гумусовых веществ. Содержимое "чемоданчика" состоит из набора тест-средств и портативного УЗ-устройства, созданного на основе медицинского прибора "Узор-дентал". Для обеспечения мини-лаборатории электропитанием предложено использовать автомобильный инвертор, который позволяет получать переменный ток напряжением 220 вольт от

"прикуривателя" автомобильного генератора. Такой подход позволяет конструировать и применять оборудование, пригодное к его использованию как в лаборатории, так и в полевых условиях.

АНАЛИЗ ВАЖНЕЙШИХ ОБЪЕКТОВ

Минеральное сырье

В ИГХ СО РАН для повышения надёжности аналитических исследований на этапе проведения поисково-оценочных геологоразведочных работ на благородные металлы доработаны две методики сорбционно-атомно-эмиссионного определения золота, платины и палладия в горных породах и рудах и внедрены в лаборатории ФГУПП "Читагеологоразведка". Использование многоканального анализатора МАЭС для фотоэлектрической регистрации спектров и кремнийорганического сорбента ПСТМ-3 для концентрирования металлов из кислотных растворов позволили улучшить пределы обнаружения и точность результатов по сравнению с методиками, в которых для сорбции применяется активированный уголь БАУ. Пределы количественного определения составили для Au, Pd 0,001 г/т и Pt 0,01 г/т.

Неорганические соединения (в том числе особо чистые вещества и полупроводниковые материалы)

В ИХВВ РАН совместно с Нижегородским ГУ им. Н.Н. Лобачевского разработана методика высокочувствительного хромато-масс-спектрометрического определения примесей фторсиланов в силане. Фторсиланы обнаружены в силане как природного, так и изотопно-обогащенного ($^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$, $^{30}\text{SiH}_4$) состава. Анализ силана проводили на хромато-масс-спектрометре Agilent 6890/5973 N. Для разделения примесей использовали капиллярную колонку с сорбентом политриметилсилилпропином 25 м × 0,26 мм, $d_f=0,25$ мкм. Тетрафторсилан идентифицирован сравнением масс-спектра примеси с масс-спектрами базы данных NIST. В виду отсутствия табличных масс-спектров моно-, ди- и трифторсилана идентификацию их проводили по фрагментарным ионам, полученным при ионизации электронами энергией 70 эВ, и квазимолекулярным ионам, образованным в результате химической ионизации с образованием положительных ионов. Ввиду наложения хроматографической полосы основного компонента на примесные, давление силана в системе ввода пробы прибора было пониженным и составляло 10 мм.рт.ст. Пределы обнаружения примесей в этих условиях

составили: $3 \cdot 10^{-4}$ для монофторсилана, $1 \cdot 10^{-4}$ для дифторсилана и $8 \cdot 10^{-5}$ об. % для трифторсилана и тетрафторсилана.

В ИГХ СО РАН разработана, аттестована и зарегистрирована в Федеральном реестре методика определения массовых долей примесей в трихлорсилане и кремнии четырёххлористом сорбционно-атомно-эмиссионным методом с концентрированием примесей на графитовом порошке. Методика используется в лабораториях ИГХ СО РАН и ООО "Усолъе-Сибирский силикон" (г. Усолъе Сибирское, Иркутская обл.) для сертификации продуктов при контроле технологических процессов производства поликристаллического кремния. Выбор условий применения спектральных комплексов с анализатором МАЭС для атомно-эмиссионного окончания анализа обеспечил определение 22 элементов-примесей в диапазонах 0,1-0,7 ppbw – 100 ppbw (В, Вi, Сd, Mg, Mn, Со, Ni, Cu, Sn, Sb, Pb, Ti, Cr, Zr) и 1-10 ppbw – 1000 ppbw (Al, Ва, V, Fe, P, Са, Zn, Na).

На кафедре химии и технологии редких и рассеянных элементов МГАТХТ разработана методика СФ определения германия в висмутсодержащих оксидных стеклах, используемых в качестве СО компонентов сенсорных элементов. Показано, что определение германия может быть проведено с использованием полосы поглощения 450 нм, в диапазоне содержания от 0,5 до 24% масс., Sr не более 0,03. Разработана методика оценки однородности стекловидных образцов, содержащих оксиды висмута и германия, основанная на использовании локального СФ метода определения германия в составе стекол. Оптимизирована технология синтеза стекол с целью использования их для аналитического контроля сложных оксидных объектов.

Гиредмет. В 2010 году Гиредметом приобретен и введен в эксплуатацию первый в России масс-спектрометр с ионизацией в тлеющем разряде и двойной фокусировкой Термо Элемент. С использованием этого прибора разработана методика определения примесного состава полупроводникового кремния с пределами обнаружения на уровне 10^{-7} – 10^{-9} %, что на 1 – 2 порядка лучше, чем у методик-предшественников.

Разработана методология совместного применения нескольких аналитических методов таким образом, чтобы обеспечить, с одной стороны, определение всех требуемых компонентов, а с другой стороны, обеспечить внутренний контроль правильности анализа за счет сличения результатов, полученных разными методами для

определения одного и того же компонента. Такой подход реализован при аналитическом контроле высокочистых веществ и вторичного металлосодержащего сырья.

В ИПТМ РАН совместно с ИХВВ РАН, ОАО “ГИРЕДМЕТ” и ИНХ РАН проведен анализ 27 образцов высокочистых металлов и их оксидов методами масс-спектрометрии с ионизацией ИСП, искровой и лазерной, а также атомной эмиссии с предварительным отделением основы. Установлено, что межлабораторные расхождения при аттестации ОСО состава твердых высокочистых веществ практически не изменились за последние 20 лет, несмотря на развитие как приборной базы, так и самих аналитических методов. Среднее значение расхождений составляет 0,40 (для Lg) и совпадает с аналогичной величиной, полученной в 1993 г при аттестации ГСО высокочистых Si, Cu, Sn, Cd, и близко к результатам обработки материалов Выставки-коллекции. Установлены средние величины межметодных (ИМС, ЛМС, ХАЭ, ИСП-АЭС, ИСП-МС) расхождений, однако, в силу больших дисперсий распределений они, в большинстве случаев, незначимы. Причина лежит в специфике методов анализа и анализируемых объектов. На основе проведенных исследований создан комплект стандартных образцов состава простых твердых веществ и оксидов.

Для определения урана и тория – α -излучателей в металлах, широко используемых в микроэлектронике (Al, Cu) и низкофоновых измерениях (Pb) разработана методика их высокочувствительного масс-спектрального определения с рекордными пределами обнаружения. Методика основана на экстракционно-хроматографическом отделении урана и тория от анализируемой основы и их последующем масс-спектральном определении. В качестве сорбента использовали порошок тефлона с тетрафенилметиленидифосфин диоксидом. Анализируемые образцы после автоклавного растворения вводят в хроматографическую колонку (высота - 15-20 мм и внутренний диаметр - 5 мм) из 1М раствора HNO_3 . Колонку промывают 3-4 мл 1М HNO_3 и затем элюируют U и Th 3 мл 0.05М раствора оксиэтилидендифосфоновой кислоты. Полученный раствор анализируют с использованием масс-спектрометра X-7 (Thermo Element, США). Химический выход U и Th составляет 85-90 %. Пределы определения составляют $n \cdot 10^{-12}\%$ мас., что на порядок лучше известных отечественных и зарубежных разработок.

Разработана методика атомно-эмиссионного анализа образцов лантангаллиевого танталата $\text{La}_3\text{Ga}_{(5.5+x)}\text{Ta}_{(0.5-x)}\text{O}_{14}$ и лангатита, легированного алюминием $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}:\text{Al}$. Для перевода образцов в раствор использован подход, широко

используемый в геологии, – сплавление анализируемого образца с тетраборатом лития и последующее растворение сплава в соляной кислоте. Сплавление проводили в платиновом тигле при t 1000°C в течение 10 мин, масса образца 20 мг; масса тетрабората лития 300 мг. После охлаждения в тигель добавляли 10 мл 6М хлористоводородной кислоты и при небольшом нагревании и перемешивании количественно растворяли сплав. Полученный раствор переносили в мерную колбу на 100 мл и доводили объем до метки деионизованной водой. Полученный раствор анализировали методом атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой. Разработанная методика позволяет определять основные компоненты лантангаллиевого танталата (лангатита) $\text{La}_3\text{Ga}_{(5,5+x)}\text{Ta}_{(0,5-x)}\text{O}_{14}$ и лангатита легированного алюминием $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}:\text{Al}$ с погрешностью 0.1-0.3 % отн.

В ИИХ СО РАН разработана комбинированная ИСП-АЭС методика определения 26 примесей в высокочистом триоксиде молибдена. Методика предусматривает отделение основы пробы отгонкой молибдена в виде диоксодихлорида, образующегося при взаимодействии пробы с хлором, растворение концентрата примесей в азотной кислоте и анализ полученного раствора на спектрометре ICAP-6500 фирмы Scientific Instruments. Пределы обнаружения 26 примесей составляют 10^{-7} - 10^{-6} % мас.

Разработана методика прямого ДПТ-АЭС анализа оксида вольфрама, позволяющая определять 35 примесей, в том числе труднолетучие Zr, Nb и Ti, с пределами обнаружения $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ % мас. Из-за сильного депрессирующего влияния основы методика не позволяет определять основные сопутствующие элементы оксида вольфрама - Mo и Re. Для определения этих элементов разработана прямая АЭС методика с возбуждением излучения в двухструйном дуговом плазмотроне (ДДП-АЭС), обеспечивающая пределы обнаружения Mo – $1,5 \cdot 10^{-3}$ % мас. и Re $3 \cdot 10^{-3}$ % мас. Пределы обнаружения Nb, Zr, Hf и Ti, полученные в плазме дугового плазмотрона, сопоставимы с пределами обнаружения в дуге постоянного тока – $(0,5 - 5) \cdot 10^{-4}$ % мас. Разработана ЭТА-ААС методика определения Cr($3 \cdot 10^{-6}$), Ni(), Mn($8 \cdot 10^{-7}$), Cu($4 \cdot 10^{-6}$), Co($3 \cdot 10^{-6}$) и Pb($2 \cdot 10^{-6}$) в оксиде вольфрама (в скобках приведен предел обнаружения в % масс). Пробоподготовка включает восстановление WO_3 , растворение металла в H_2O_2 и разбавление раствора до максимально возможного для каждого элемента содержания основы, не влияющего на величину соответствующего аналитического сигнала.

Разработана методика определения соотношения основных элементов – Cr, Mo, W, Re, S, P, Ir – комплексных и кластерных соединений в щелочных и кислых растворах методом ИСП-АЭС с относительным стандартным отклонением 0,1 - 0,2%.

Разработана экспрессная ИСП-АЭС методика анализа висмута и его оксида, позволяющая одновременно определить 39 элементов-примесей с пределами обнаружения $5 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-8}$ % мас. при 6% содержании висмута в азотнокислых растворах пробы.

Металлы, сплавы

ИГХ СО РАН. Представлены результаты определения РЗЭ, Y, Nb, Zr, Hf, Ta, Th и U в материале двух кандидатов в стандартные образцы: шпинелевого лерцолита (ЛШЦ-1) и амфибола (Амф-1) методами ИСП-МС из растворов и ИСП-МС с лазерной абляцией из стёкол, полученных после плавления. Полученные данные хорошо согласуются с результатами инструментального нейтронно-активационного и рентгенофлуоресцентного анализов.

В Пермском ГУ изучена экстракция и спектрофотометрические характеристики извлекаемого комплекса галлия с пирокатехиновым фиолетовым в системе вода – оксифос Б - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($\lambda_{\text{max}} = 585$ нм, $\text{pH} = 5,5 - 7$, $\epsilon = 3,7 \cdot 10^4$, $\beta = 1,6 \cdot 10^{15}$). В фазу ПАВ извлекается комплекс соотношением Ga:R=1:2. Разработана методика экстракционно-фотометрического определения галлия. Показано, что закон Бера выполняем в интервале концентраций галлия 0,2 – 2,8 мкг/мл. Методика апробирована на модельном растворе. Продолжались исследования по 1,2-оксиантрахинонам и основанием Манниха. Найдены условия экстракционного извлечения микроколичеств церия(III) и ряда редкоземельных элементов в бутанол из смешанных водных растворов.

На кафедре аналитической и фармацевтической химии Дагестанского ГУ изучены условия образования и экстракции малорастворимых комплексных соединений типа ионных ассоциатов ионов молибдена, вольфрама с галлеином и димедролом. Рассчитаны константы равновесия реакции, константы растворимости комплексов. Комплекс с молибденом использован для гравиметрического определения молибдена в концентратах.

На кафедре АХ им. И.П. Алимарина МГАТХТ разрабатывается технология разделения ниобия и тантала экстракцией алифатическими спиртами. Челябинскому цинковому заводу выданы рекомендации по усовершенствованию экстракционного

процесса получения индия высокой чистоты. Разработан экстракционный процесс разделения рения и молибдена, а также процесс очистки кислых производственных растворов от мышьяка, что позволяет существенно улучшить экологическую обстановку на предприятиях.

На кафедре АХ СПбГУ разработана методика определения азота в сталях на времяпролетном масс-спектрометре с тлеющим разрядом Люмас-30, в котором используется добавка гелия в разрядный газ (аргон), позволяющая добиться эффективной ионизации азота в газовой фазе.

В НПО «Спектрон» на коротковолновом воздушном спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-G» показана возможность определения содержаний углерода в сталях и чугунах при измерении интенсивности дифракционных линий, возникающих при отражении от кристаллической структуры образцов.

В Липецком ГТУ разработаны методики определения Al, Ti и Si в феррониобии, оксидов железа (III), кальция и алюминия в магнизиальных огнеупорах методом АЭС-ИСП с предварительной микроволновой автоклавной пробоподготовкой. Методики позволили исключить применение платиновой посуды, сократить перечень и объемы реагентов, применяемых для разложения пробы. Методики апробированы на производственных образцах огнеупоров (торкрет-массы) и феррониобия марок FeNb58(ф), FeNb60, FeNb63 и FeNb58. Продолжительность анализа по сравнению со стандартными методиками сокращена в 3-10 раз. Показано, что пределы обнаружения (% масс.) оксида алюминия, оксида железа (III) и оксида кальция в магнизиальных огнеупорах составляют $6,7 \cdot 10^{-5}$; $1,1 \cdot 10^{-3}$; $6,8 \cdot 10^{-4}$ соответственно.

На кафедре аналитической и физической химии Самарского ГТУ исследованы закономерности процесса анодного растворения эвтектических сплавов кадмий-олово-висмут, олово-сурьма, кадмий свинец и др. в условиях локального электрохимического анализа. Установлен фазовый состав системы сплавов и аналитические выражения для зависимости парциальных токов растворения сосуществующих фаз от состава сплава. Рассмотрены особенности безэталонного способа локального электрохимического анализа термических сплавов.

В ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН разработана методика определения форм присутствия кислорода в порошках металлов Ta, Re и Mo методом восстановительного плавления в потоке инертного газа. Разработана методика определения кислорода,

углерода и воды в формах их присутствия в наноразмерных порошках WC. Методика определения массовой доли оксидной формы кислорода в порошковом вольфраме и его монокарбиде методом горячей экстракции в несущем газе аттестована Испытательным аналитико-сертификационным центром ГИРЕДМЕТ. Свидетельство об аттестации № 025-2010 от 05.05.2010г. Разработана методика количественного определения форм присутствия кислорода в магнитах типа Nd-Fe-B. Проведено количественное определение как общего содержания кислорода, так и кислорода, находящегося в форме оксидов $Nd_xFe_yO_z$ и Nd_2O_3 для образцов магнитов с различными магнитными характеристиками - остаточной намагниченностью и коэрцитивной силой. Установлена корреляция между общим содержанием кислорода и находящегося в форме Nd_2O_3 в образцах магнитов $Nd_2Fe_{14}B$ и их магнитными характеристиками.

Модифицирована программа построения функций распределения ориентировок (ФРО) кристаллографических текстур металлических материалов для моноклинной симметрии образцов. Разработан метод и компьютерная программа расчета коэффициента нормальной анизотропии (R) по результатам исследования текстур деформируемых магниевых сплавов в рамках модели Тейлора-Бишопа-Хилла. Эти метод и программа использованы для моделирования параметра R магниевого сплава МА2-1 после РКУП.

Показано, что с помощью разработанных программ можно количественно изучать процессы текстурообразования широкого класса материалов, включая субмикроскопические и наноструктурированные материалы, а также моделировать параметры анизотропии по их текстуре. Использование данных методических подходов позволило авторам работы предложить оригинальную совокупность технологических приемов получения магниевых сплавов системы Mg-Al-Zn с повышенными значениями параметров пластической анизотропии и деформируемости, обладающую мировой новизной, что подтверждено патентом РФ.

Благородные металлы

С 4 по 8 октября 2010 года в г. Новосибирске проходила XIX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. В программу конференции впервые были включены работы по химии, аналитике и технологии золота. В данном разделе использованы, в основном, материалы конференции.

Объекты анализа. Наибольшее число работ посвящено определению БМ в геологических объектах, рудах и концентратах, включая черные сланцы и другие углеродсодержащие рудные материалы. Кроме того, представлены такие объекты, как отработанные катализаторы, соляные породы, органические среды, сплавы и изделия из БМ.

В ИГХ СО РАН для повышения надёжности аналитических исследований на этапе проведения поисково-оценочных геологоразведочных работ на БМ доработаны две методики сорбционно-атомно-эмиссионного определения золота, платины и палладия в горных породах и рудах и внедрены в лаборатории ФГУГП "Читагеологоразведка". Использование многоканального анализатора МАЭС для фотоэлектрической регистрации спектров и кремнийорганического сорбента ПСТМ-3 для концентрирования металлов из кислотных растворов позволили улучшить пределы обнаружения и точность результатов по сравнению с методиками, в которых для сорбции применяется активированный уголь БАУ. Пределы определения составили для Au, Pd 0,001 г/т и Pt 0,01 г/т.

В ИНХ СО РАН разработаны методики атомно-абсорбционного определения каталитических компонентов (Pd, Cu, Zn) в органических реакционных смесях на основе фенола с различными способами пробоподготовки. Относительное стандартное отклонение результатов – не более 0,1.

Совместно с ИГМ СО РАН разработана комплексная схема определения платиновых металлов в углерод- и серусодержащих рудных и технологических материалах, обеспечивающая практически полное извлечение БМ и включающая следующие этапы:

- подготовка усредненных порошковых проб с применением механоактивации и с контролем помола методом дисперсометрии;
- определение элементов основы несколькими методами (АЭС, НАА и др.);
- подготовка проб с использованием окислительного фторирования с KBrF_4 , экстракционное или сорбционное концентрирование БМ из растворов;
- анализ концентратов методом ЭТААС и анализ нерастворимых остатков методами АЭС или НАА.

Совместно с ТГМ СО РАН и НИИ ядерной физики при Томском ПУ проведено исследование по определению Au, Ag, Pt, Ir методом НАА в органическом веществе

(ОВ) материалов, содержащих углеродистое вещество, в том числе в черных сланцах из различных месторождений. Показано, что во всех выделенных ОВ содержится Au (0,05 – 4) г/т, Ag (2 – 32) г/т, Ir (0,005 – 0,14) г/т. Результаты удовлетворительно согласуются с результатами методов ЭТААС и АЭС.

Представляет интерес совместное исследование по определению БМ в продуктах переработки глинисто-солевых отходов калийно-магниевых руд, выполненное в *Горном институте УрО РАН, Институте геологии Коми НЦ УрО РАН, ВНИИ химической технологии и ГЕОХИ РАН*. Результаты исследований показали, что БМ сконцентрированы в нерастворимом остатке калийно-магниевых руд и находятся в них в виде органических соединений, причем их количество представляет промышленный интерес. Разработана методика анализа таких объектов, включающая хлорирующий обжиг материала, выщелачивание кислотами, сорбцию БМ сорбентом АМ-2Б, десорбцию и определение БМ в полученном растворе методами ААС или ИСП-АЭС.

В ИК СО РАН исследованы возможности метода растровой электронной микроскопии для проведения комплексного анализа морфологии и химического состава каталитических материалов. Показана возможность проводить количественный анализ с точностью не хуже $\pm 2\%$ при минимальной массовой доле компонента около 0,1%.

В УГТУ-УПИ совместно с ЗАО «Уральские инновационные технологии» разработаны и аттестованы методики определения Au, Pt, Pd, Ag, Ru, Sn, Zn, Cu, Fe в стоматологических сплавах методом ИСП-АЭС. Относительные погрешности определения основных компонентов не превышают 2,5%.

Интересными объектами анализа являются также музейные ювелирные изделия и монеты, изготовленные из сплавов БМ, для которых возможно применение только неразрушающих методов анализа. *В Гохране России* проведено исследование таких объектов методом РФА. Одновременно использовали метод гидростатического взвешивания для определения плотности материала изделий. Особый интерес представили результаты исследования российских платиновых монет, изготовленных в XIX веке из самородной уральской платины. Полученные результаты могут быть использованы при экспертизе подлинности изделий.

Методы разложения и концентрирования. *В Гиредмете* выполнены систематические исследования различных способов разложения проб отработанных катализаторов в открытых системах смесями кислот, а также высокотемпературным

сплавлением. Разработана методика анализа проб отработанных катализаторов, сочетающая разложение проб последовательно в H_2SO_4 и смеси $HNO_3 - HCl$ с определением Pt, Pd, Rh в полученных растворах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС).

В Сибирском ФУ предложен комбинированный метод вскрытия различных силикатных пород сплавлением со смесью $KOH + NaOH$ эвтектического состава и последующим автоклавным выщелачиванием раствором HCl . Метод обеспечивает полный перевод БМ в анализируемый раствор.

Из методов концентрирования на конференции были представлены пробирное концентрирование, экстракция и сорбция.

В ЦНИГРИ разработана методика пробирного анализа, позволяющая значительно снизить температуру и длительность тигельной плавки за счет изменения состава шихты (замена соды на гидроксид натрия). Методика утверждена Научным советом по аналитическим методам при ВИМС по III категории точности. Совместно с институтом Гипроникель разработана методика пробирного концентрирования БМ с коллектированием в свинцовый сплав, в которой для получения свинца-коллектора БМ из свинцового глета используется восстановительная способность материала пробы (содержащихся в ней серы и углерода). Результаты анализа проб различных руд показали правильность разработанной методики.

В НИИЦ «Кристалл» совместно с Киевским национальным университетом и Сибирским федеральным университетом разработаны методики определения БМ методами ААС и ИСП-АЭС с предварительным концентрированием БМ на кремнеземах, химически модифицированных серосодержащими группами: производными тиомочевины, дитиокарбаминатными, меркаптопропильными и тиодиазолтиольными группами. Сорбенты количественно извлекают БМ из солянокислых растворов. Сорбированные БМ количественно элюируются растворами тиомочевины. Пределы обнаружения Au составляют 0,01-0,001 мкг/мл для пламенной ААС и ИСП-АЭС и 4 пг для ЭТААС.

В Институте химии ДВО РАН для концентрирования БМ использовали волокнистые сорбенты – хитозан-углеродные материалы, полученные путем модификации углеродных волокон в присутствии хитозана. БМ определяли непосредственно в фазе сорбента методом РФА. Методика использована для

определения Pt, Pd, Au в стандартном образце руды сульфидной полиметаллической РСП-1.

Методы анализа. Наибольшее число работ, представленных на конференции, посвящены методам атомной спектromетрии: рентгеноспектральным методам (РСА), ИСП-масс-спектromетрии (ИСП-МС), ИСП-АЭС, ААС. Представлены также методы нейтронно-активационного анализа (НАА), электрохимические, кинетические, спектрофотометрические методы.

В ИГМ СО РАН разработаны методики определения наногаммовых содержаний платиновых металлов и золота в геологических образцах методом ИСП-МС после предварительного концентрирования определяемых элементов на катионитах Dowex и КУ-2-8. Методика обеспечивает низкие пределы обнаружения (0,02 – 0,1 нг/г).

В ГЕОХИ РАН на основе новых твердофазных экстрагентов, полученных импрегнированием полимерных носителей имидазолиевой ионной жидкостью – бромидом 1-гексадецил-3-метилимидазолия, разработан комбинированный способ определения ультрамалых содержаний благородных металлов. Способ включает импрегнирование твердого носителя в микроколонке ионной жидкостью, динамическое концентрирование и элюирование Pt(IV), Pd(II) и Au(III) и их последующее ЭТААС-определение в растворах элюатов. Показана возможность определения ppb-ppm содержаний благородных металлов в образцах с различным матричным составом. Разработана методика нейтронно-активационного определения БМ в природных объектах с предварительным микропробирным концентрированием на никелевый штейн. Достигнуты пределы определения до $10^{-10} - 10^{-12} \%$.

НАА использован также в **НИИ ядерной физики Томского ПУ** для определения Au, Ag, Ir, Pt в растительных материалах.

В Томском ПУ продолжаются исследования по инверсионной вольтамперометрии. Изучен фазовый состав бинарных электролитического осадков с использованием вольтамперных кривых их электроокисления. Проведена оценка фазового состава систем Bi-Pt, Hg-Pt, Pd-Au. Разработан термодинамический подход, позволяющий предсказывать величину смещения потенциала анодного пика металла при его селективном электроокислении из сплава. Поведенные расчеты хорошо согласуются с экспериментальными значениями.

В МИТХТ им. М.В. Ломоносова разработаны методики определения Ir и Rh, основанные на их каталитическом действии в реакции окисления сульфарсазена периодатом калия в режиме проточно-инжекционного анализа. Диапазон определяемых концентраций $(0,10 - 0,80) \times 10^{-2}$ мкг/мл Ir и $(0,5 - 10) \times 10^{-2}$ мкг/мл Rh. Предложена также методика определения Os по каталитической индикаторной реакции окисления броматом калия мышьяка(III) и нейтрального красного в непрерывном проточном и проточно-инжекционном режимах. На примере предложенных реакций выявлены закономерности протекания реакции в разных проточных системах и даны рекомендации по выбору оптимального варианта проточной системы.

Стандартизация и метрология в аналитическом контроле БМ. Продолжается работа над созданием новых национальных стандартов на методы анализа благородных металлов (*Гохран России, ГИРЕДМЕТ, завод Красцветмет, МИТХТ им. М.В. Ломоносова*). С 1 июля 2010 г. введен в действие ГОСТ Р 53372-2009 Золото. Методы анализа». Подготовлены к публикации стандарты: «Палладий. Метод атомно-эмиссионного анализа с искровым возбуждением»; «Палладий. Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой»; «Иридий. Родий. Рутений. Метод определения потери массы при прокаливании». Подготовлены 2-е редакции стандартов на методы анализа серебра.

Важным направлением работ является обеспечение отрасли СО состава. Проведена межлабораторная аттестация СО состава руды сульфидной медно-никелевой на содержание Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Au, Ag. В аттестации принимали участие «*Гипроникель*», *ЦНИГРИ, ВСЕГЕИ, РАЦ «Механобр Инжиниринг Аналит*», *ОАО «Норильский никель*», *Кольская ГМК*. В *УГТУ-УПИ* начаты работы по выпуску и испытаниям ГСО состава иридия. В *ОАО «Красцветмет»* разработана и успешно реализуется система обеспечения СО, соответствующая современным метрологическим требованиям. Изготовлен и аттестован материал двух международных СО состава серебра, ГСО состава палладия.

XXX

Анализ работ, представленных на конференции, позволяет выделить следующие основные проблемы аналитики благородных металлов.

1. В работах по аналитической химии БМ мало представлены современные методы анализа, такие как масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и с

тлеющим разрядом, спектрометрия с искровой или лазерной абляцией, атомно-эмиссионная спектрометрия с лазерным возбуждением и др.

2. По-прежнему нельзя считать решенной задачу определения платиновых металлов (ПМ) в углеродсодержащих рудных материалах. Представленные на конференции доклады показали определенные достижения в этой области, но надежное определение ПМ в этих объектах пока еще является сложной проблемой.

3. Решение предыдущей задачи тесно связано с другой проблемой аналитики БМ: обеспеченностью стандартными образцами. Необходимо иметь широкий набор стандартных образцов различных материалов, содержащих благородные металлы и аттестованных с достаточной точностью. Это наукоемкое производство не имеет достаточного финансирования, поэтому разработка и выпуск стандартных образцов состава, особенно сложных объектов (рудных материалов, шлаков, концентратов и т.д.) представляет значительные трудности.

4. Актуальной задачей является повышение точности и экспрессности методов определения больших содержаний БМ в сложных объектах (шлиховое золото, самородные металлы, вторичное сырье, сплавы платиновых металлов).

5. Необходимы новые методы неразрушающего анализа и идентификации изделий из БМ, позволяющие надежно устанавливать содержание БМ, а также отличать подлинные изделия от подделок.

Природные и синтетические органические вещества, элементоорганические соединения, полимеры

В лаборатории газовой хроматографии химфака СПбГУ показана возможность использования гетерофазной системы перфтордекалин/ацетонитрил для групповой идентификации углеводородов с различными значениями формальной неопределенности.

Проведена идентификация продуктов свободнорадикального хлорирования простых эфиров. Установлена низкая региоселективность этой реакции.

На кафедре физической и АХ Воронежской ГТА изучен механизм хроматографического распределения природного красителя кармина красного и синтетических красителей в тонком слое на пластинах «Sorbfil». Подвижная фаза обеспечивает практически полное разделение синтетических красителей, при этом для кармина $R_f = 0$. Рассчитаны коэффициенты подвижности красителей и коэффициенты разделения.

В НПО «Спектрон» аттестована методика определения железа, меди, никеля, хрома, марганца и цинка в шихте ионообменных смол рентгенофлуоресцентным методом.

В лаборатории микроанализа ИХЭОС РАН значительно расширен круг объектов, подлежащих автоматическому CHNS-анализу. Успешно проведен CHNS-анализ серии новых гетероциклических производных ферроцена, аддукта оксониевого производного карборана B_{12} с тиомочевинной, натрий-аммонийных солей сульфированного хитозана, кобальтовых и медных солей тиазолилдикарбоновых кислот. Обнаружена проблема при использовании 2,4,6-трибромфенола как стандартного образца для CHNS-анализатора при анализе некоторых ароматических соединений с высоким содержанием брома (более 70%). Провести правильное определение водорода в 2,4,6-трибромфеноле на CHNS-анализаторе Vario Micro Cube удалось, используя серебряные капсулы и дополнительную добавку оксида вольфрама (VI) к навеске образца.

Методом экспресс-гравиметрии с хорошей точностью проведено определения 5 элементов из одной навески (C, H, B, P, Cu) в анионном Cu-карборановом комплексе на основе среднего *нидо*-5,6- $C_2H_8B_{12}$ -карборана по новой упрощенной методике, предназначенной для анализа трудносжигаемых объектов (сжигание образца на кварце в присутствии добавки PbO без традиционного использования платиновых лодочек). Содержание золуобразующих элементов (B, P, Cu) рассчитывалось по зольному остатку сложного состава - $16B_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 2CuO$. Разработана методика спектрофотометрического определения бора в виде комплекса с азометином H в присутствии меди, основанная на связывании меди в бесцветный комплекс с ЭДТА. По этой методике проведено определение бора в новом анионном Cu-карборановом комплексе. Сопоставлены результаты элементного анализа Cu-карборана различными методами.

Обнаружен ряд веществ, в которых затруднено определение серы по Шенигеру. Показано мешающее влияние кобальта и меди на определение серы в солях тиазолилдикарбоновых кислот. Наличие в веществах сульфидной серы и ограниченный объем колбы с кислородом (500мл) может приводить к частичному образованию малорастворимых сульфидов (ПР $CoS=4 \cdot 10^{-21}$, ПР $CuS=4,3 \cdot 10^{-36}$), что проявляется в заниженных и плохо воспроизводимых результатах определения серы в виде сульфата. Провести определение серы, а также C, H и N в таких образцах удалось на CHNS-анализаторе Vario Micro Cube в жестком режиме сжигания (120 сек., графит). Высокая

температура (1150 С°) и длительное пропускание кислорода (120 сек.) обеспечили количественное превращение серы в SO₂.

Разработана методика определения небольших концентраций серебра (~0,1%), нанесенного в виде наночастиц на поверхность ультрадисперсного полиэтилена, силикагеля, а также образцов бинта способом, предложенным в лаборатории технологии ИНЭОС РАН. Образцы материалов разлагали в колбах Кьельдаля при нагревании с HNO₃ конц. в присутствии H₂SO₄. Серебро определяли потенциометрическим титрованием раствором тетрафенилбората натрия, образующим с катионами серебра нерастворимый осадок, с использованием метода добавок.

Разработаны методики определения меди и кремния в полимерных кремнийорганических пленках, а также наночастиц феррита кобальта в блок-сополимерах методом неструктивного рентгенофлуоресцентного анализа.

На кафедре физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета совместно с кафедрой АХ Воронежского ГУ, кафедрой фармацевтической химии и клинической фармации Воронежской ГМА разработано 7 методик экстракционно-хроматографического определения соединений фенольного типа (фенола, крезолов, эвгенола, ионола, синэстрола, капсаицина, агидола-2 и ирганокса-1010) в гидрофобных средах и твердых матрицах (растительных и трансформаторном маслах, полимерсодержащих материалах и каучуках) методами нормально- и обращенно-фазовой ВЭЖХ с УФ детектированием. В экстракции использовали гидрофильные растворители (изопропанол, ацетонитрил) в присутствии высаливателя – сульфата аммония и без его применения (ацетонитрил, холодная экстракция при 263 К). Для подавления образования эмульсии и повышения эффективности экстракции из гидрофобной среды в изопропанольную фазу добавляли аммиак.

*В НИОХ СО РАН совместно с Центральным Сибирским ботаническим садом СО РАН (ЦСБС) с использованием методов газовой и жидкостной хроматографии проведено исследование фенольных соединений древесины лиственницы и древесной зелени пихты сибирской, а также биологически активных фенольных соединений в плодах жимолости синей *Lonicera caerulea* L. различного генетического и географического происхождения, интродуцированной в ЦСБС. На основе анализа хроматографических профилей ("отпечатков пальцев") на характерных длинах волн*

установлены групповой состав низкомолекулярных фенольных соединений для древесины лиственницы и древесной зелени пихты сибирской (лигнаны, флавоноиды, гидроксикоричные и гидроксibenзойные кислоты), индивидуально-групповой состав низкомолекулярных фенольных соединений жимолости (антоцианы, флавонолы, флавоны, катехины и гидроксикоричные кислоты). Показано, что при скрещивании географически удаленных по месту происхождения образцов жимолости у гибридов первого поколения наблюдается значительное увеличение содержания биофлавоноидов в плодах.

В центре коллективного пользования «Физико-химических методов исследования» (ЦКП «ФХМИ») *Волгоградского ГТУ* изучается кинетика и механизм поликонденсационных процессов образования полиамидокислот (ПАК) на основе несимметричных алкиленадамантиленароматических диаминов и диангидрида 3,4,3',4'-дифенилтетракарбоновой кислоты. Исследования проводятся на микрокалориметре Кальве С80 (SETARAM). Обнаружена линейная зависимость между константами скорости реакции поликонденсации и pK_a исходных диаминов. Выявлено значительное снижение влияния побочного процесса солеобразования на процесс полимеризации за счет существенного различия в величинах основности двух аминогрупп в несимметричных аминах.

В ИОС им. И.Я.Постовского УрО РАН разработан метод качественного и количественного анализа смесей энантиомеров 1-замещенных-3-аминокарборанов методом ВЭЖХ на оптически активных неподвижных фазах. Соединения представляют интерес в качестве агентов в бор-нейтронозахватной терапии рака.

Проведено исследование продуктов пиролиза полиолефинов и полистирола в каменноугольных пеках и нефтяных остатках, а также продуктов взаимодействия 1-олефинов и стирола с этими растворителями. Обнаружена реакция переноса водорода от растворителя к промежуточным радикальным продуктам деструкции полимерных цепей и к ненасыщенным продуктам пиролиза полистирола. Одновременно идут процессы модифицирования пеков за счет реакций дегидрирования и поликонденсации, инициируемых переносом водорода, и взаимодействия продуктов термической дегградации полистирола с компонентами пеков. Основными продуктами пиролиза полистирола в пеках являются этилбензол, кумол, толуол и дифенилпропан. Предложен механизм пиролиза полистирола в каменноугольных пеках и нефтяных остатках,

объясняющий изменение состава продуктов по сравнению с пиролизом полистирола без растворителя.

Показано, что основными продуктами пиролиза полиолефинов в среде гудрона и каменноугольного пека являются алифатические углеводороды и олефины C_5 - C_{32} нормального и изо-строения. Суммарная конверсия смеси полипропилен-гудрон в газообразные и дистиллятные продукты близка к аддитивной, при пиролизе полипропилена в среде пека и полиэтилена в гудроне и пеке снижается выход дистиллятных продуктов, в которых растет отношение парафины/олефины.

Исследование продуктов пиролиза полиолефинов и полистирола в каменноугольных и нефтяных пеках и нефтяных остатках является составной частью исследований, направленных на разработку новых методов утилизации полимерных отходов с получением товарной продукции, топливных фракций и модифицированных битумов и пеков. Развиваемое направление – термический сольволиз в высококипящих растворителях, по сравнению с основным современным процессом химической переработки отходов пластиков, пиролизом, позволяет снизить затраты и расширить перечень товарной продукции. Полученные результаты соответствуют мировому уровню исследований в разработке научных основ новых технологий утилизации техногенных отходов. Впервые показано значительное влияние растворителя на состав продуктов пиролиза полимеров в пеках и нефтяных остатках. Об актуальности рассматриваемых вопросов свидетельствуют появившиеся в последнее время работы по термическому и каталитическому пиролизу полиолефинов в растворителях, модифицированию свойств каменноугольных пеков путем термообработки в смеси с полистиролом.

НТК «Институт монокристаллов» Национальной АН Украины. Элементный CHNS-анализатор EURO EA-3000 (итальянской фирмы EuroVector), как правило, снабженный стандартным автосамплером для твердых органических образцов, не пригоден для анализа жидкостей. Предложено для анализа жидких проб с применением указанного автосамплера наносить анализируемую пробу на волокнистый неорганический наполнитель. Использование такого наполнителя, в отличие от порошкообразных неорганических сорбентов, применение которых требует большой сноровки оператора, существенно облегчает процедуру пробоподготовки. При этом сходимость результатов анализа s_r модельных жидкостей (триэаноламина и n -

бутоксиацетофенона) практически совпадает со значениями, которыми характеризуется анализ твердых органических объектов, и составляет 0.01-0.05.

Биологические и медицинские объекты

«Наука никогда не бывает более точной, чем когда она удовлетворяет потребностям человека»

*/Томас Джефферсон,
3-й президент США/*

Анализ медицинских объектов в настоящее время представляет собой наиболее актуальную область аналитической химии в России и за рубежом. С одной стороны, он является неотъемлемой частью установления патологии, постановки диагноза, подбора лечения пациента, обеспечения увеличения продолжительности жизни и ее качества. С другой стороны, с точки зрения разработки методов анализа, анализ медицинских объектов требует междисциплинарных знаний, совершенствования технической базы эксперимента, использования последних достижений науки и техники.

Объектами анализа являются цельная кровь, плазма крови, лимфа, моча, волосы, спинномозговая жидкость, фрагменты органов и тканей и др. *Определяемыми веществами* являются различные токсиканты, патогенные микроорганизмы, оксид азота, онкомаркеры и маркеры других патологических состояний, лекарственные препараты различных групп и назначений: противоопухолевые антибиотики и комплексы металлов, антидепрессанты, флавоноиды, лекарственные средства на основе катехоламинов и т.д. Хочется отметить, что анализ медицинских объектов тесно связан с биохимическим и фармакологическим анализом и, в какой-то мере, является их логическим завершением.

Используется широкий спектр физических и физико-химических методов анализа, как традиционных, так и их современных модификаций, связанных с применением нанотехнологий и наноматериалов, с использованием биорецепторных структур: ВЭЖХ, ГЖХ, ТСХ, ЭПР, хромато-масс-спектрометрия, атомно-эмиссионный метод, спектрофотометрия, вольтамперометрия, в том числе с использованием подхода «электронный нос» и «электронный язык», иммунохимические методы и тест-методы,

ферментные и иммуносенсоры, ДНК-сенсоры и микрочипы, гибридизационные сенсоры, имплантируемые сенсоры. Моделями при разработке новых методов по-прежнему являются лабораторные животные.

Анализ проводится как в стационарном, так и в проточном режимах с количественной, полуколичественной и визуальной оценкой результатов. Особое внимание уделяется возможности проведения персонализированного анализа, анализа крови или тканевой жидкости непосредственно в исследуемом органе, экспрессности и чувствительности определений.

Особое значение имеет внедрение вновь разработанных методов анализа медицинских объектов в практику клиничко-диагностических лабораторий. Поэтому приятно отметить, что химики-аналитики работают в тесной связи со специалистами-медиками, имеются разработки, прошедшие клинические испытания, выпускаются экспериментальные партии диагностических систем, систем для массового анализа.

В лаборатории кинетических методов анализа кафедры АХ Химфака МГУ проведено ферментативное определение ряда катехоламинов в плазме крови и фармацевтических препаратах в целях диагностики социально значимых заболеваний (шизофрении, болезни Паркинсона, анорексии и др.), а также контроля качества лекарственных средств на основе катехоламинов. Для этого предложены новые индикаторные системы с использованием пероксидазы хрена.

Для ферментативного определения адреналина, дофамина, α -метилдопы и добутамина в плазме крови на уровне их наномолярных концентраций (сн 1; 10; 20 и 60 нМ соответственно) предложен оригинальный прием, заключающийся в дериватизации аналитов мезо-1,2-дифенилэтилендиамином и бензиламином в присутствии пероксида водорода и нативной пероксидазы хрена в качестве катализатора. Высококочувствительное определение катехоламинов стало возможным благодаря использованию биологического катализатора (пероксидазы хрена); добавлению в реакционную смесь катионного ПАВ, цетилметиламмонийбромида (для стабилизации флуоресцентного сигнала дериватов) и применению метода лазерно-индуцированной флуоресценции. Селективность определения катехоламинов в присутствии их метаболитов (гомованилиновой и ванилилминдальной кислот) была улучшена за счет смещения флуоресценции производных катехоламинов в красную область спектра (485 нм).

На кафедре химической энзимологии химфака МГУ разработаны микросенсоры для определения пероксида водорода непосредственно в биологических объектах. В непрерывном режиме измерены скорости распада пероксида водорода, катализируемого цитохромоксидазами из митохондрий сердца быка и бактерии *R. sphaeroides* и скорость генерации пероксида водорода субмитохондриальными частицами. Разработана методика определения пероксида водорода в биологических системах. Показано, что при помощи микросенсоров можно регистрировать в непрерывном режиме даже небольшие изменения концентрации пероксида водорода в биологических объектах. Разработана конструкция микроэлектрода со встроенным хлоридсеребряным электродом сравнения, работающего по двухэлектродной схеме с любым коммерчески доступным потенциостатом. Получено несколько типов микросенсоров для определения пероксида водорода, обладающих следующими преимуществами: низким пределом обнаружения (до $8 \cdot 10^{-9}$ М), высоким коэффициентом чувствительности (до $2.6 \text{ А} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$), широким диапазоном линейности градуировочного графика (от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М), высокой стабильностью (постоянный сигнал более 3 ч).

Разработан лактатный биосенсор на основе лактатоксидазы с применением нанопокрyтия Берлинской лазури. В качестве основы сенсоров использовались трехэлектродные планарные структуры, изготовленные по методу трафаретной печати. Планарные сенсоры монтировались в специально сконструированную проточную wall-jet ячейку и включались в систему проточно-инжекционного анализа. Лактатоксидаза была иммобилизована на поверхности сенсоров на пероксид водорода. Планарный лактатный сенсор характеризуется следующими аналитическими характеристиками: чувствительностью – не менее $50 \text{ мА} \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-2}$, пределом обнаружения – не более $1 \cdot 10^{-7}$ М, что, соответственно, на порядок выше и ниже существующих в литературе аналогов. Операционная стабильность биосенсора без перекалибровки составляет не менее 500 анализов. Разработана технология для массового производства лактатных биосенсоров, обладающих наилучшими на сегодняшний день аналитическими характеристиками. Совместно с Всероссийским НИИ физической культуры и спорта разработан метод определения лактата в поте для оценки предела выносливости спортсменов. Концентрация лактата в поте превышает его содержание в крови и составляет 10-30 мМ.

В лаборатории инженерной энзимологии кафедры химической энзимологии химфака МГУ разработан метод гибридного анализа на ДНК-микрочипах с

колориметрической детекцией и использованием в качестве метки биотина. Молекулы биотина в дуплексах ДНК выявляются конъюгатом стрептавидин–пероксидаза с последующей колориметрической детекцией пероксидазы, в результате которой образуется окрашенный продукт, адсорбирующийся на поверхности микрочипа.

Разработаны ДНК-микрочипы для идентификации основных клинически значимых генов бактериальных ферментов бета-лактамаз. Исследовано влияние термодинамических и структурных параметров олигонуклеотидов на чувствительность и специфичность выявления точечных мутаций в генах бета-лактамаз. Предложены способы направленного изменения структуры олигонуклеотидов для повышения специфичности определения точечных замен в генах методом гибридизационного анализа ДНК на микрочипах. Проведен молекулярный дизайн структур олигонуклеотидных зондов для идентификации и определения ключевых мутаций в генах бета-лактамаз расширенного спектра класса А и карбапенемаз. Метод гибридизационного анализа на ДНК-микрочипах характеризуется хорошей специфичностью, чувствительностью и производительностью. Он может быть использован в клинических микробиологических лабораториях для характеристики возбудителей инфекционных заболеваний, а также эффективного эпидемиологического контроля и предупреждения широкого распространения данного механизма антибиотикорезистентности.

Разработаны физико-химические основы и технология производства диагностической системы для экспресс-определения онкомаркера простат-специфического антигена (ПСА) на основе метода латерального проточного иммуноанализа с использованием наночастиц золота в качестве метки. Способ оценки результатов – полуколичественный, визуальный. Предел обнаружения ПСА в сыворотке крови составил 3.0 нг/мл. Время проведения анализа не превышает 10 минут. Разработана технология производства тест-систем, выпущена экспериментальная партия, проведены клинические испытания.

Для экспресс-диагностики острого инфаркта миокарда (ОИМ) разработан полуколичественный визуальный метод определения концентрации кардиомаркера с-БСЖК в сыворотке крови, основанный на принципе латерального проточного иммуноанализа с использованием в качестве метки наночастиц золота. Получена хорошая корреляция с данными твердофазного иммуноферментного анализа с-БСЖК в

реальных сыворотках пациентов. Использование разработанной экспресс тест-системы в клиничко-диагностических лабораториях медицинских учреждений кардиологического профиля, а также отделениях скорой помощи и кардиореанимации, позволит более эффективно и надёжно подтверждать диагноз на ранних стадиях возникновения ОИМ (с первого часа и более).

В ГЕОХИ совместно с МГУ разработана ИСП-МС методика определения в моче и секрете тонкого кишечника галлия, входящего в состав разрабатываемого противоопухолевого препарата на основе 8-гидроксихинолината галлия. Методику отличает простота пробоподготовки, правильность на уровне 95 – 102%, низкий предел обнаружения (0,2 мкг/л).

В МГОУ совместно с Казанским ГУ разработаны биоаффинные методы анализа на основе ДНК и амперометрических ДНК сенсоров для изучения взаимодействия с ДНК и определения противоопухолевых препаратов на основе индольных алкалоидов и тяжелых металлов. Методы основаны на биоаффинном мембранном концентрировании эффекторов ДНК на ДНК-сенсоре за счет интеркалирования или комплексообразования с нативной, ренатурированной либо денатурированной иммобилизованной ДНК. Определение проведено в модельных растворах, в лекарственных формах и в сыворотке крови с нижней границей определяемых содержаний на уровне 10^{-9} – 10^{-10} моль/л. Методы могут найти применение для индивидуального подбора дозировки при лечении противоопухолевыми препаратами и для установления уровня интоксикации организма при отравлении тяжелыми металлами.

В Центре биотической медицины изучена диагностическая представительность 4 типов биологических образцов (цельная кровь, плазма крови, моча, волосы) в отношении носительства токсичных и условно токсичных химических элементов (Cd, Hg, Pb, Sn и др.) персоналом химического предприятия (263 работника) при использовании многоэлементного анализа методами ИСП-АЭС и ИСП-МС. Показано, что мониторинг профессионального воздействия токсичных и условно токсичных химических элементов целесообразно проводить с помощью их определения в образцах волос, причем мониторинг является наиболее представительным для элементов, фоновое содержание которых в волосах сравнимо с количествами, поступающими с загрязнением. В то же время, общая оценка вредного воздействия профессионального контакта с токсикантами на минеральный обмен требует одновременного исследования

двух биосубстратов: волос и цельной крови, либо волос и плазмы крови, причем цельная кровь предпочтительнее из-за ее лучшей индикаторной способности по отношению к изменениям в обмене большинства химических элементов. Анализ мочи может быть полезен для мониторинга определенных химических элементов, выведение которых происходит преимущественно через почки.

В лаборатории газовой хроматографии химфака СПбГУ разработана процедура пробоподготовки образцов тканей мочевого пузыря и предстательной железы, а также плазмы крови для определения противоопухолевых антибиотиков. Митомицин С определяли методом ОФ ВЭЖХ в водных пробах, для винбластина использована ТФЭ на патроне Supelco DSC-18. Для оксибутина использовали жидкостно-жидкостную экстракцию гексаном из гомогената тканей с последующей реэкстракцией аналита раствором 0.1 н HCl. Степень извлечения для митомицина С составила $93 \pm 4 \%$, винбластина – $90 \pm 3 \%$ и оксибутина – $70 \pm 5 \%$.

В лаборатории ядерно-физических и масс-спектральных методов анализа ИПТМ РАН разработана методика определения 56 элементов в образцах щитовидной и предстательной железы на основе автоклавного растворения анализируемых образцов и последующего масс-спектрального и атомно-эмиссионного анализа полученных растворов. Проанализировано более 100 образцов предстательной и 100 образцов щитовидной железы, отобранных сотрудниками МРНЦ РАМН (г. Обнинск) у людей различного возраста, пола (для щитовидной железы) и состояния здоровья. Во всех образцах надежно определено более 30 элементов (Li, Be, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, Hg, Pb и Bi), а в отдельных образцах также определены некоторые РЗЭ и U. В 12 образцах обнаружено высокое содержание лития до 300 нг/г с обогащением по ${}^6\text{Li}$. Установлено, что все образцы со смещенным изотопным составом по литию были отобраны у людей с глубокими депрессивными состояниями. Препараты, содержащие литий - широко распространённые антидепрессанты и, по-видимому, для изготовления этих препаратов в 80-е годы прошлого века (время отбора образцов) использовали отходы Li, обедненные по 7 изотопу. Полученный массив данных статистически обрабатывается сотрудниками МРНЦ РАМН с целью установления корреляций между содержанием микроэлементов и возрастом, полом, состоянием здоровья и т.п.

В Казанском ГУ разработаны методики определения широкого круга лекарственных препаратов в биологических жидкостях (урине) и лекарственных формах с помощью лабораторных моделей новых био- и иммуноферментных сенсоров, в том числе, полученные на основе графитовых печатных электродов, модифицированных микро- и нанокатализаторами различной природы. В частности, разработаны методики определения активного компонента в лекарственных препаратах антидепрессивного действия «Петилиле», «Коаксиле», «Сертралине», «Амитриптилине» (трициклические антидепрессанты), «Флуоксетине» (дициклический антидепрессант), «Пиразидоле» (тетрациклический антидепрессант), с помощью биосенсора на основе наноструктурированной Берлинской лазури (БЛ) и иммобилизованной моноаминоксидазы, БЛ, покрытой защитной пленкой нафтона, с S_r не более 0.16. Моноаминоксидазный биосенсор на основе наноструктурированной БЛ имеет самый широкий диапазон рабочих концентраций от 1×10^{-4} до $1 \times 10^{-8(-9)}$ моль/л и позволяет определять лекарственный препарат «Коаксил» на уровне 0.06 нМ. Показана возможность определения остаточных количеств «Флуоксетина», «Имипрамина» и представителя класса эпилептических препаратов – «Карбамазепина» в моче человека на уровне от 10^{-5} до 10^{-8} моль/л моноаминоксидазными биосенсорами. Для этого предварительно на модельных растворах мочи доказано, что такие определения возможны с S_r не более 0.06.

Для повышения селективности определения остаточных количеств антидепрессантов в моче предложены иммуноферментные сенсоры на основе графитовых и платиновых печатных электродов с холинэстеразной меткой и иммобилизованными антителами группового действия против трициклических антидепрессантов. Разработан способ определения лекарственных препаратов «Петилила», «Коаксила», «Сертралина» с c_n 7-9 нМ, «Пиразидола» - на уровне c_n 60 нМ с S_r не превышающей 0.143. Определение антидепрессантов в моче возможно в «лекарственных коктейлях», в состав которых могут входить помимо антидепрессантов антигистаминные (на примере «Лоратадина») и противоспазматические, обезболивающие препараты (на примере но-шпы).

В Казанском ГТУ установлена зависимость активности NAT и цитохрома P 450 от содержания химических элементов в человеческих волосах. Проведено определение 28 элементов в волосах вьетнамцев атомно-эмиссионным спектральным методом.

Выявлены различия в их содержании в зависимости от времени проживания в России (от 1 года до 25 лет). Обнаружено, что дисбаланс элементов в организме женщины наблюдается в значительно большей степени, чем у мужчин. Установлен дефицит селена, цинка, фосфора, кобальта, железа при избытке алюминия, свинца и марганца в волосах вьетнамцев.

Разработаны новые методы оценки активности генетически детерминированных ферментных систем микросомального окисления и ацетилирования на основе использования ВЭЖХ и спектрофотометрии. Представлены оригинальные методические приемы экспрессной и доступной для клинической практики косвенной оценки биохимических фенотипов метаболизма путем определения фармакокинетических параметров различных тест-маркеров в моче и слюне. Разработаны методики биофармацевтического анализа активности микросомальных оксидаз и N-ацетилтрансферазы на основе оценки фармакокинетических параметров антипирина в слюне за 12 часов, экскреции изониазида и месалазина в моче за 6 часов методами ВЭЖХ и спектрофотометрии, обосновано их использование для персонализации лекарственной терапии. Изучена фармакокинетика тест-препаратов ацетилирования и окисления при сахарном диабете 2 типа, стрептококковой ангине и роже, при этом установлены пути регуляции активности этих ферментных систем лекарственным препаратом ксимедоном. По данным фармакокинетики антипирина и изониазида у здоровых добровольцев при совместном приеме с иммуномодулятором ксимедоном выявлено индукционное влияние ксимедона на активность этих ферментных систем. Найдены дозозависимые и временные схемы введения ксимедона с целью получения максимального эффекта индукции. Разработанные подходы по фенотипированию можно использовать для оценки особенностей ферментативной активности и ингибирующих эффектов в процессе медикаментозной терапии, которые пригодны для раннего выявления тяжести течения и осложнений, индивидуального подбора и коррекции лекарственной терапии.

На кафедре физической и АХ Воронежской ГТА разработаны способы оценки интегрального показателя состава РГФ в биологических объектах (кровь, цервикальная слизь), дифференциального показателя состава выдыхаемого воздуха для диагностики состояния человека, в том числе неинвазивной, с применением адаптированных к решаемой задаче наборов пьезосенсоров (диагностика ИППП, гормонального профиля

пациента, состояния ЖКТ) и анализатора газов «МАГ-8» (методология «электронный нос»).

На кафедре общей и неорганической химии Саратовского ГУ совместно с кафедрой АХ технического университета г. Мюнхен (Германия) для определения токсикантов (на примере бензо[а]пирена) в образцах биологически активных добавок был разработан количественный иммунохимический тест-метод. Тест сочетал в себе функции очистки, концентрирования и определения. В качестве носителя для иммунореагентов использовались сефароза и полиэтиленовые пористые фильтры. Показано, что использование ковалентного связывания антител с сефарозой позволяет понизить предел обнаружения в 10 раз, по сравнению с нековалентным связыванием с полиэтиленовыми пористыми фильтрами (4 и 40 нг/л, соответственно). В оптимальных условиях чувствительность определения составила 9 нг/г.

На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ разработаны методы экспрессного спектрофотометрического определения цефазолина и цефуроксима в смешанной слюне практически здоровых лиц и больных с инфекцией верхних дыхательных путей. Диапазон определяемых содержаний 1 – 30 мкг/мл; предел обнаружения – 1 мкг/мл.

В Липецком ГТУ разработаны методики прямого определения С-реактивного протеина в биологических жидкостях с применением наночастиц золота в одностадийном и двухстадийном режимах. Оптимизированы условия иммобилизации антител к С-реактивному протеину с применением супрамолекулярных структур на основе каликсаренов. Изучено влияние компонентов плазмы крови на результаты определения С-реактивного протеина. Методики апробированы при анализе биологических жидкостей (мозольная жидкость, слюна).

Продолжены исследования, направленные на усиление аналитического сигнала пьезокварцевого ДНК-сенсора, предназначенного для определения анти-ДНК в сыворотке крови больных аутоиммунными заболеваниями. Предел обнаружения антител к ДНК составляет 0,003 мкг/мл, что позволяет диагностировать такие заболевания, как системная красная волчанка, ревматоидный артрит, гломерулонефрит на более ранних стадиях. Результаты определения анти-ДНК с помощью пьезокварцевого сенсора сопоставлены с данными ИФА.

На кафедре физической и АХ и кафедре безопасности жизнедеятельности Национального исследовательского инновационного Томского ПУ разработана ВА

методика определения суммарного содержания тиоловых соединений в сыворотке крови человека. Проведены корреляционные исследования результатов определения в норме и патологии (при алкоголизме) методами спектрофотометрии и вольтамперометрии. Разработан способ ВА определения фуросемида на СУ электроде для анализа биологических жидкостей на содержание фуросемида.

В Пятигорской ГФА Росздрава проведены исследования по оценке уровня оксида азота в биоматериале (моча, печень животных) методом ЭПР. Установлено, что в условиях СС1₄-гепатоза, приводящего к избыточному образованию оксида азота индуцибельной NO-синтазой, флавоноиды снижают уровень оксида азота, что обуславливает одну из составляющих механизма гепатозащитного действия флавоноидов.

Разработана методика химико-токсикологического анализа сертралина, которая апробирована на экспериментально отравленных животных. В извлечениях из биологических объектов (печень, почки, головной мозг) лабораторных животных идентифицировано и определено содержание сертралина методом ВЭЖХ.

Разработаны методики идентификации и определения ламотриджина и пароксетина в извлечениях из мочи с помощью метода ГЖХ и ВЭЖХ. Изучено влияние различных факторов на процесс выделения ламотриджина и пароксетина из крови и внутренних органов (печени и почек). Проведен хромато-масс-спектрометрический анализ ламотриджина и пароксетина в извлечениях из модельных проб. Разработанные методики апробированы на лабораторных животных. Разработаны методики извлечения флуипиртина, метопролола, кветиапина из крови. Обнаружение выделенных из крови веществ проводили, используя ТСХ, ВЭЖХ и ГЖХ. Разработаны методики ВЭЖХ определения флуипиртина, метопролола, кветиапина в извлечениях из крови.

В Уральском ГЭУ разработан электрохимический метод (анодная ВА с линейной разверткой потенциалов) определения патогенных микроорганизмов (*SALMONELLA THYPHIMURIUM*) с использованием магнитных наночастиц Fe₃O₄ в качестве носителя метки. Выбран оптимальный метод получения наночастиц размером 10 нм, методом электронной дифракции подтверждена их структура, методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения подтверждена их размерность. Наночастицы магнетита биологически не агрессивны. Показана возможность использования магнитной сепарации для отделения несвязанных наночастиц. В процесс

выделения наночастиц включена стадия магнитного концентрирования, позволившая увеличить чувствительность анализа. Предел обнаружения составляет 8.18 КОЕ/см³ и 1.51 КОЕ /см³ (1.51×10^{-6} мг/см³) для бактерии и антигена, соответственно. Надежность и правильность результатов подтверждены анализом реальных объектов (испражнений инфицированных животных) и сравнением результатов, полученных предложенным методом, и традиционно используемыми методами.

Методом потенциометрии с использованием медиаторной системы проведены исследования антиоксидантной активности (АОА) биологических объектов (кровь, эритроцитарная масса, плазма, сыворотка, линия клеток WI-38, кожа, эякулят). С целью использования АОА биологических жидкостей и тканей в качестве диагностического параметра продолжены исследования АОА фракций крови и других биоматериалов пациентов, имеющих различные патологии; (метаболический синдром, сахарный диабет и т.д.). Разработана методика оценки АОА семенной жидкости. Установлены диагностические критерии существующих патологий репродуктивной функции по АОА семенной жидкости. Простота, экспрессность и отсутствие необходимости в дорогостоящих расходных материалах и оборудовании делают метод весьма перспективным. Разработан новый неинвазивный метод оценки АОА/ОА кожи человека. Разработана методика определения креатинина и мочевины в плазме крови с использованием толстопленочных углеродсодержащих электродов, модифицированных наночастицами оксида никеля.

Фармацевтические препараты

В Казанском ГТУ разработан комплекс унифицированных способов контроля качества метаболитов, химиотерапевтических, анальгезирующих и противовоспалительных лекарственных средств в многокомпонентных лекарственных и технологических смесях при использовании метода обращенно-фазной ВЭЖХ. Разработана методология поиска оптимальных условий хроматографического разделения лекарственных веществ путем использования подвижных фаз различной селективности; установлены метрологические и валидационные параметры предлагаемых условий определения. Предложены подходы к оптимизации хроматографического разделения ряда лекарственных средств в условиях обращенно-фазной ВЭЖХ на основе применения фосфатного буфера (0,02 М; рН 2,5), растворов трифторуксусной кислоты (0,05%), смеси алкиламинов и фосфорной кислоты (1%; рН

6,7), смеси додецилсульфата натрия (0,01 М) и фосфатного буфера (0,01 М; рН 2,3) как унифицированных подвижных фаз при разделении гидрофильных соединений с ионогенными кислотными и основными функциональными группами. Предложенный алгоритм анализа использован для установления условий определения примесей, вспомогательных веществ и действующих компонентов за одно ВЭЖХ определение в лекарственных и технологических смесях. Установлены условия хроматографического разделения антибиотиков, водо- и жирорастворимых витаминов, производных карбоновых кислот и фенолов, хлорнитрозамещенных бензофуроксанов в условиях обращенно-фазной ВЭЖХ, выявлены рабочие условия определений и разработаны методики анализа 35 лекарственных препаратов.

Установлены условия разделения и количественного определения 10 водорастворимых витаминов в элюенте на основе смеси 1% раствора диэтиламина, 1% раствора триэтиламина и фосфорной кислоты (рН 6,7) на сорбенте с фазой С18 при высоких коэффициентах удерживания витаминов В₁, В₆, РР (2,89; 3,97; 4,61 соответственно) без традиционного применения ион-парных реагентов. Хроматографическая система характеризуется хорошей симметрией пиков (менее 1,2), высокой селективностью (более 1,1) и разрешением (более 3,8 для всех соединений) при времени анализа 25 мин.

Предложена схема проведения ВЭЖХ анализа с нитрильными и амидными фазами сложных биологически активных смесей на основе близких по физико-химическим свойствам 4,6-динитро-5,7-дихлорбензофуроксана, 4-нитро-5,7-дихлорбензофуроксана и 5-нитро-4,6-дихлорбензофуроксана, а также исходных и промежуточных компонентов их синтеза с пределами обнаружения до 10 нг/мл. Разработанная методика использована для контроля лекарственных форм препаратов «Димиксан» и «Тримиксан», а также постадийного контроля процессов нитрования и термоциклизации при их получении.

На кафедре АХ Химфака МГУ для контроля качества фармацевтической продукции на основе катехоламинов разработаны чувствительные, простые и экспрессные ферментативные методики определения добутамина, адреналина, дофамина и α -метилдопы в диапазонах их концентраций 5 – 20, 1 – 200, 0,5 – 300, 10 – 100 мкМ соответственно. В основу методик положены катализируемые нативной пероксидазой хрена реакции окисления катехоламинов пероксидом водорода, за скоростью которых следят спектрофотометрическим методом по нарастанию во

времени поглощения продуктов ферментативной реакции. Наибольшей чувствительностью отличаются ферментативные методики определения дофамина и адреналина, в которых для ускорения пероксидазного окисления катехоламинов использовали *L*-тироксин — гормон, стимулирующий выработку катехоламинов в живом организме. Время проведения анализа не превышает 15 мин, что выгодно отличает разработанные ферментативные методики от известных в литературе спектрофотометрических методик, которые предполагают проведение рутинных фотометрических реакций в жестких условиях (при повышенной температуре, в присутствии большого избытка окисляющего агента и др.). Ферментативные методики определения указанных катехоламинов успешно применены при анализе твердых и жидких лекарственных форм фармацевтических препаратов («Добутамин-ГЕКСАЛ», «Ксилокаин-Адреналин», «Допегит», «Дофамин» и др.).

На кафедре АХ Дальневосточного ГУ исследован состав и идентифицированы доминирующие дитерпеновые алкалоиды растения *Acanitum kerense*. Определена биологическая активность индивидуальных соединений и смеси двух основных алкалоидов: тугиаконитина и липеннина. Предложена методика определения дитерпеновых алкалоидов в экстрактах растительного сырья с использованием потенциометрического титрования в неводных средах без предварительного разделения и выделения индивидуальных соединений.

Исследован состав флавоноидов отходов гречихи (шелухи) и определено их суммарное содержание. Методами колоночной хроматографии выделены индивидуальные соединения, не идентифицированные ранее.

На кафедре физической и АХ Воронежской ГТА разработаны способы определения витаминов группы В в ампулах для инъекций (пиридоксин гидрохлорид и цианокобаламин). Анализ основан на экстракционном извлечении витамина гидрофильным органическим растворителем в присутствии высаливателя и его спектрофотометрическом определении в водном концентрате. Способы характеризуются низкими пределами обнаружения (от 0,5 мкг/см³), экспрессностью (5 – 7 мин), воспроизводимостью, высокой точностью (погрешность определения не превышает 2 %).

На кафедре АХ СПбГУ разработана методика циклического инъекционного фотометрического определения аскорбиновой кислоты в лекарственных препаратах. В её основе лежит экспрессная и высокоселективная реакция аскорбиновой кислоты с

новым реагентом – гуанидиниевой солью 11-молибдовисмутофосфорной гетерополикислоты. Предел обнаружения аскорбиновой кислоты составил 15 мг/л, время одного анализа – 5 мин.

Разработаны мультиплексные тест-системы ПЦР-РВ для определения ДНК возбудителей инфекций, передающихся половым путем (ИППП).

В Липецком ГТУ совместно с кафедрой химической энзимологии МГУ разработаны методики определения аминогликозидных антибиотиков и хлорамфеникола с помощью пьезокварцевых иммуносенсоров и методом поляризационного флуоресцентного иммуноанализа.

В РХТУ им. Д.И. Менделеева разработана методика определения стрептомицина с помощью амперометрического ион-селективного электрода в лекарственной форме - фармакопейном препарате сульфата стрептомицина в виде порошка во флаконах производства ОАО «Краснофарма» (Красноярск).

На кафедре АХ Омского ГУ совместно с Томским ПУ разработаны, метрологически аттестованы, апробированы и включены в Федеральный реестр методик измерений две экспрессные методики спектрофотометрического анализа лекарственных и поливитаминных препаратов, позволяющие определять до 5 активных компонентов препарата с погрешностями, не большими 5% отн. Методика определения папаверина гидрохлорида и дибазола в лекарственном препарате «Папазол» основана на применении хемометрического алгоритма множественной линейной регрессии с непрямой градуировкой. Методика определения ацетилсалициловой кислоты, кофеина и парацетамола в лекарственном препарате «Кофицил» основана на применении хемометрического алгоритма проекции на латентные структуры. Другие компоненты препаратов, как биологически активные, так и вспомогательные, в выбранных условиях определению не мешают.

На кафедре АХ Воронежского ГУ предложена потенциометрическая мультисенсорная система, включающая ПД-сенсор и ИСЭ, для определения состава лечебно-профилактической «Минеральной соли с пониженным содержанием хлорида магния». *Совместно с ГУ «Воронежская областная ветеринарная лаборатория»* разработан способ идентификации и определения L-триптофана в щелочных гидролизатах белковых продуктов методом ионообменной хроматографии с использованием постколоночной дериватизации нингидрином.

В ИОС им. И.Я. Постовского УрО РАН разработан метод определения энантиомерной чистоты S-энантиомера - 2,3-дигидро-7,8-дифтор-3-метил-1,4-бензоксазина, основного интермедиата в синтезе антибактериального препарата «Левифлоксацин», методом ВЭЖХ с использованием колонок с оптически-активным сорбентом. Усовершенствована методика определения содержания примеси (R)-изомера в субстанции левифлоксацина. Разработаны методики определения массовой доли (R,S)-7,8-дифтор-3-метил-2,3-дигидро-4H-бензо[b][1,4]оксазина в образцах (R,S)-7,8-дифтор-3-метил-2,3-дигидро-4H-бензо[b][1,4]оксазина и массовой доли (3S)-2,3-дигидро-3-метил-7,8-дифтор-1,4-бензоксазина в образцах (3S)-2,3-дигидро-3-метил-7,8-дифтор-1,4-бензоксазина, являющихся полупродуктами синтеза антибактериального препарата «Левифлоксацин», предназначенного для лечения широкого спектра инфекционных заболеваний человека, методом ГЖХ в диапазоне концентраций от 90.0 % до 99.9 %. Количественную оценку проводили по методу абсолютной градуировки с использованием СО (R,S)-7,8-дифтор-3-метил-2,3-дигидро-4H-бензо[b][1,4]оксазина или (3S)-2,3-дигидро-3-метил-7,8-дифтор-1,4-бензоксазина с массовой долей основного вещества 99.9 %.

На кафедре физической и АХ и кафедре безопасности жизнедеятельности Национального исследовательского инновационного Томского ПУ разработан способ ВА определения фуросемида на СУ-электроде на фоне 0,1 М Na₂HPO₄. Выбраны рабочие условия и разработаны методики химического анализа лекарственных препаратов на содержание фуросемида.

На кафедре аналитической и физической химии Самарского ГТУ исследуются сорбционно-хроматографические свойства производных адамантана, широко применяемых в качестве компонентов ряда высокоэффективных фармацевтических препаратов. Совместно с кафедрой органической химии Самарского ГТУ выполнены разделение и идентификация изомеров мемантина (3,5-диметил-1-аминоадамантана) – перспективного средства для лечения глаукомы, а также дегенеративных заболеваний ЦНС. Сочетанием метода хромато-масс-спектрометрии на колонках с различными фазами с данными молекулярно-статистических расчетов параметров удерживания на графите установлено присутствие 6 изомеров мемантина, четыре из которых являются парами энантиомеров 1-амино-3,6-диметиламиноадамантанов и 1-амино-2,5-

диметиладамантанов. Даны рекомендации по очистке и выделению указанных соединений из исходной синтетической смеси.

На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ разработаны методики денситометрического, цветометрического и диффузионно-спектроскопического определения аминокислот в лекарственных препаратах (элтацин, питательные смеси) и биологических жидкостях в широком диапазоне концентраций (от мг/мл до долей мкг/мл).

Пятигорская ГФА Росздрава. Кафедры академии в 2010 году проводили исследования по установлению качественного и количественного состава растительного лекарственного сырья, лекарственных препаратов, по разработке способов определения содержащихся в них биологически активных веществ, по изучению биофармацевтических и фармакологических свойств вновь полученных лекарственных средств, а также исследование биоматериалов и токсикологический анализ, готовили нормативную документацию. Исследования проводили как по инициативным темам, так и по заказу фармацевтических учреждений: ЗАО «Алтайвитамины», ООО «Завод медсинтез» (г. Новоуральск), ООО НПО «Демидурга», ОАО «Органика», Росздравнадзор Ростовской области и др. Использовались различные химические и физико-химические методы, в т.ч. УФС, ИКС, ТСХ, ГЖХ, ВЭЖХ, атомно-абсорбционный и др.

Растительное сырье. Изучен фракционный состав пищевых волокон кожуры семян растения люпина. Проведено определение сахаров в люпине методом Бертрана. Водорастворимый пектин определяли по Са-пектатной методике. В кожуре семян определено содержание моносахаридов, кислых, нейтральных полисахаридов и лигнина, что подтверждает возможность ее использования в пищевых целях, а также для промышленного получения пектинов и биоклетчатки при комплексной переработке сырья. Разработан способ водно-ферментативной экстракции пектинов и проведено изучение их физико-химических свойств. Определены оптимальные параметры ферментативного извлечения пектина из клубней топинамбура, изучены физико-химические свойства пектина (степень этерификации, связывающая способность, ПСОЕ (полная статическая обменная емкость), урониновая составляющая, массовая доля функциональных групп, молекулярная масса, вязкость, рН и др.). Изучена сорбционная способность и поверхностная активность пектина, полученного из соцветий фиолетовых сортов *Chrysanthemum indicu*. Он может быть использован в лечебно-профилактических

целях в качестве БАД при отравлении солями тяжелых металлов. Проведено исследование детоксицирующего действия пектината железа (II) по отношению к солям висмута (III). Максимальное связывание ионов висмута пектинатом составляет 71% от равновесной концентрации. В результате катионного обмена одновременно с процессом связывания висмута увеличивается степень высвобождения металло-иона из пектината, достигая в среднем 65%. Изучалась кинетика сорбции ионов свинца пектином из цитрусовых и топинамбура, инулином из клубней георгина. Связывание ионов свинца 1 г инулина составило почти 7%, пектином из цитрусовых – 64%, из топинамбура – почти 60%. Сорбционная способность сохранялась как при замораживании до -18°C, так и при термической обработке при +100 °C.

Усовершенствована методика стандартизации препарата «Алоэ экстракта жидкого».

Проведено изучение качественного состава и определено количественное содержание основных групп фенольных соединений (фенолкарбоновые кислоты, флавоноиды, дубильные вещества) в растениях шалфей мускатный и лофант анисовый, интродуцированных в ботаническом саду Пятигорской ГФА, с целью установления оптимальных сроков заготовки сырья (фаза вегетации и сырьевая масса). Изучены качественный состав флавоноидов, динамика их накопления в зависимости от фазы вегетации в мяте длиннолистной, состав сесквитерпеновых лактонов, выделенных методами ИК-спектроскопии и ТСХ. Подобраны оптимальные системы растворителей для их разделения. Методом дифференциальной спектрофотометрии определена сумма флавоноидов в траве растения барвинка малого. Установлены показатели и нормы качества растительного сырья – момордика, харантии, куркумы длинной. Проведена стандартизация инулина, выделенного из клубней георгина простого. Разработаны методики определения инулина (спектрофотометрия) и связанной глюкозы (иодометрия) после кислотного гидролиза инулина.

Проведено фитохимическое исследование плодов подофила шеститычиночного, травы живучки женевакской, котовника крупноцветкового произрастающих на Северном Кавказе, листьев ежевики сизой, корней и семян шиповника *Rosa canina* L., терна, травы репешки обыкновенной, плодов моркови дикой. Идентифицированы содержащиеся в них биологически активные вещества: аминокислоты, витамины, макро и микроэлементы, разработаны методики оценки качества сырья. Для котовника

крупноцветкового, произрастающего на Северном Кавказе, и корневищ и корней дудника обыкновенного изучен качественный и количественный состав полисахаридов и суммы фенольных соединений. Определено содержание агарициновой кислоты в искусственно выращенном в МГУ им. М.В. Ломоносова штамме трутовика лекарственного.

Установлен минеральный состав противодиабетического сбора № 2 (из 12 компонентов лекарственных растений). Обнаружено, что предлагаемый сбор обладает способностью значительно (в сравнении со сбором прототипа), снижать уровень глюкозы в крови крыс с экспериментальным аллоксановым диабетом, причем это действие статистически достоверно превышает гипогликемический эффект препарата сравнения почти в 4 раза. Оформлены и направлены материалы для заявки на изобретение «Антидиабетический сбор».

Разработаны методики определения подофиллотоксина в корневищах можжевельника (*Podofillum emodi*) и галловой кислоты в лофанте анисовом методом планарной хроматографии с использованием компьютерной программы «Видеоденситометр Sorbfil» с целью определения сроков заготовки сырья. Разработаны методики оценки качества лекарственных средств, содержащих экстракт левзеи, семена гледичии трехколючковой, листья лимонника китайского. Установлены нормы качества на сырьё астрагала шерстистоцветкового (содержание флавоноидов не менее 3%; содержание экстрактивных веществ, извлекаемых 70% этанолом, не менее 23%).

Лекарственные препараты. Разработаны прогностические модели для противовоспалительной и анальгетической активности. Изучены противовоспалительная, анальгетическая и жаропонижающая активности синтезированных производных 1,3-диазинона-4 и их ациклических предшественников, противовоспалительная и антимикробная активность мази стоматологической на основе глюкозамина гидрохлорида и соков крапивы и каланхоэ в опытах *in vitro*. Разработаны методики качественного и количественного определения свободных углеводов и хромогенного комплекса в стоматологическом геле на основе биологически активных веществ чаги, действующих веществ стоматологического геля «Дентолипт». Методики включены в проект ФСП на указанное лекарственное средство, который передан для апробации на ООО «Завод Медсинтез» (г. Новоуральск).

Изучен состав, предложены способы получения, разработаны методики стандартизации качества суппозиторий с фенотропилом, с кислотой глутаминовой, капсул с дротаверином гидрохлоридом, мазей с бишофитом, геля с липосомами метронидазола и маслом облепиховым, капсул с клатратом кислоты янтарной. Изучены физико-химические свойства субстанции ноотропного действия РГПУ-201, разработана технология получения таблеток, содержащих указанное вещество, и методики его определения.

Получен патент на многокомпонентный комбинированный состав, обладающий противотуберкулезной активностью.

Проведены исследования фармакологической активности нового противоязвенного препарата, содержащего диклофенак натрия и облепиховое масло. Научный отчет передан ЗАО «Алтайвитамины». На БАД «Сустанорм» разработаны технические условия, которые переданы ООО «Научно-производственное предприятие «Демидур».

Разработаны методики идентификации и определения ингредиентов противоартрозного средства (саше) с глюкозамина гидрохлоридом и кальцием глюконатом при совместном присутствии, лекарственного средства «Энергодарин» - калия оротата и глюкозамина сульфата. Наиболее эффективным методом определения фитоэкдизинов экстракта левзеи в составе лекарственного средства оказалась ВЭЖХ с использованием внутреннего стандарта – парацетамола. Использование капиллярного электрофореза позволяет проводить определение калия оротата и кальция глицерофосфата при их совместном присутствии в одной пробе и уменьшить время анализа. Предложена методика определения допустимых примесей 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ) и родственных ему соединений методом мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ) в субстанции глюкозамина сульфата и предлагаемом лекарственном средстве. Все используемые методики валидны (специфичны, линейны, воспроизводимы и правильны).

Ведется разработка методик химико-токсикологического определения ядовитых и сильнодействующих веществ: флуопиртина, метопролола, кветипина, кеторолака, метамизола, нефопама, трамадола, пароксетина, ламотриджина, сертралина и рисперидона различными методами. Подготовлена новая медицинская технология «Химико-токсикологический анализ кеторолака, метамизола, нефопама и трамадола» для утверждения в ФС по надзору в сфере здравоохранения и социального развития РФ.

Другие объекты. Изучен аминокислотный и элементный состав гидролизата на основе культур молочнокислых бактерий. Проведена валидация методики определения аминокислот в гидролизате по таким показателям, как линейность, прецизионность и точность. Изучение биологической активности гидролизата в течение трёхдневного культивирования клеток донорской крови с лизатом бактерий показало стимуляцию экспрессии Т-лимфоцитов (CD3+) и их субпопуляции с характерной активностью (CD4+).

Разработана методика определения бактерицида в шампуне методом планарной хроматографии. Изучен состав липидной фракции грязи Тамбуканского озера.

На кафедре аналитической и фармацевтической химии Дагестанского ГУ разработана методика определения аскорбиновой кислоты в различных объектах биамперометрическим титрованием, использующая в качестве индикатора йодид – йодатную систему в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ - 1М.

На кафедре ОиСХ Обнинского института атомной энергетики НИЯУ «МИФИ» разрабатываются ВЭЖХ методики определения основного вещества и примесей фармпрепаратов различных классов. Проводятся работы по унификации методик, что позволяет существенно сократить трудоемкость и стоимость анализа. Разработана унифицированная ВЭЖХ методика анализа ингибиторов ангиотензин-превращающего фермента – лизиноприла, периндоприла и хинаприла, с использованием одной колонки с обращенной фазой и универсального элюента. Разработаны, прошли валидацию и внедрены в практику работы фармпредприятий методики анализа антиоксидантов и антигипоксантов: мексидола, транексамовой кислоты и ампасе; теоцетрина – бронходилататора пролонгированного действия – препарата, обладающего противогистаминной и антиаллергической активностью. Разработаны ВЭЖХ методики определения аскорбиновой кислоты в радиофармпрепаратах, исследуется сорбция на химически модифицированных кремнеземах (в условиях ВЭЖХ) некоторых производных аминокислот и оксипиридина, используемых в качестве лекарственных препаратов с антигипоксическим, антиоксидантным и другими видами фармакологического действия.

В МГМУ им. И.М. Сеченова составлена электронная библиотека спектров в ближней ИК-области (БИК-спектров) субстанций и препаратов, содержащих различные действующие вещества и изготовленные разными производителями. БИК-спектры

получают с использованием оптоволоконного датчика и интегрирующей сферы. Подлинность препарата по БИК-спектру субстанции возможно установить при содержании в нем действующего вещества не менее 40 %.

Разработаны методики анализа субстанций и лекарственных препаратов водорастворимых витаминов, которые предлагаются для использования в качестве стандартных при анализе по разделу нормативной документации «подлинность» и для выявления фальсификатов, не содержащих указанное на упаковке действующее вещество:

- методом ИК-спектроскопии, составлен атлас соответствующих ИК-спектров в вазелиновом масле;

- методом УФ-спектрофотометрии (относительная погрешность определения тиамина гидрохлорида – 2,2%, рибофлавина – 1,2%, пиридоксина гидрохлорида – 1,3% и кислоты аскорбиновой – 2,3%);

- методом ТСХ; подобраны оптимальные составы подвижных фаз: для тиамина гидрохлорида – этилацетат-метанол-раствор аммиака 25% (10:2:3); для рибофлавина – бутанол-метанол-бензол-вода (25:10:10:8); для пиридоксина гидрохлорида – пропанол-бутанол-вода-раствор аммиака 25% (10:7:1:2) и для кислоты аскорбиновой – метилхлорид-этилацетат-этанол-муравьиная кислота (5:2:2:1). Разработан унифицированный состав подвижной фазы для комплексных водорастворимых витаминов группы В – бутанол-ацетон-вода (25:5:9), позволяющий одновременно определять тиамин, рибофлавин, пиридоксин, никотинамид и фолиевую кислоту.

Одновременный анализ лекарственных средств водорастворимых витаминов (рибофлавина, пиридоксина гидрохлорида и никотинамида) методом обращенно-фазовой ВЭЖХ возможен в подвижной фазе – вода: метанол: кислота уксусная ледяная (725: 270: 5) с добавлением гептансульфаната натрия 2 ммоль/л.

Разработаны и валидированы СФ-методики определения ранитидина гидрохлорида и фамотидина для изучения высвобождения указанных веществ из таблетированных лекарственных форм в различных средах. Изучение профилей высвобождения ранитидина гидрохлорида и фамотидина из таблеток разных производителей показало, что большинство из них различается по биоэквивалентности. Это еще раз подтверждает необходимость внедрения определения биоэквивалентности препаратов-дженериков в систему контроля их качества. Разработана экспрессная ВЭТСХ методика определения

подлинности ранитидина гидрохлорида и фамотидина. Показана возможность применения БИК -спектроскопии в анализе лекарственных средств H₂-гистаминовых блокаторов для подтверждения подлинности субстанций. Выявлены значительные различия в БИК-спектрах таблеток исследуемых соединений внутри и между сериями препарата одного производителя и влияние наличия логотипа на поверхности таблеток на их спектры отражения. Несмотря на разброс результатов, данный метод в сочетании с дискриминантным анализом позволил идентифицировать производителей таблеток ранитидина гидрохлорида и фамотидина.

Разработана методика разделения и определения R- и S- изомеров атенолола в растворах и плазме крови методом ВЭЖХ с применением УФ – детектора и хиральной неподвижной фазы. Определено соотношение R- и S- изомеров атенолола в субстанциях различных серий (содержание R-изомера составляет в среднем 40-42%, а содержание S-изомера около 58-59 %). Показано, что в различных сериях одного производителя соотношение R- и S- изомеров статистически достоверно не различалось, в то же время это соотношение в препаратах, выпущенных на разных производствах, достоверно различается, что может быть связано с различиями в технологии изготовления. Различается и фармакокинетика R- и S- атенолола в плазме крови добровольцев после перорального приема атенолола разных производителей.

На основании изучения состава и свойств компонентов: нанодисперсных фаз магнетита, железа металлического, железо-углеродного композита, - разработаны оптимальные составы, методики оценки качества магнитных лечебных средств нового поколения – теплопроводящих сред для магнитокриовоздействий. Разработаны валидированные титриметрические методики определения железа в плазмохимических нанодисперсных фазах магнитных наполнителей и магнитных мазевых композиций с железом металлическим и железо-углеродным композитом. Установлено, что теплопроводность композиций с железом металлическим превосходит теплопроводность композиций с магнетитом. Методами прямой потенциометрии и ИК спектроскопии доказано отсутствие химических взаимодействий нанодисперсных фаз железа металлического и железо-углеродного композита с компонентами мазей заводского производства. Магнитные мазевые композиции оказались эффективными в качестве теплопроводящих сред при магнитокриодеструкции патологических очагов in

vivo. Результаты исследований рекомендованы для использования в медицинской практике.

Изучены физико-химические свойства фенольных соединений нефлавоноидной природы. Подобраны оптимальные условия разделения, идентификации и количественного их определения методом ВЭЖХ: 1) для производных дигидроксистильбена: ресвератрола и пицеида в горце гребенчатом и винограде культурном; 2) для производных п-гидроксифенилэтанола: тирозола, гидрокситирозола и (или) салидрозида в родиоле розовой, красной щетке и оливе европейской; 3) для соединений ряда 1,4-дигидроксибензола: гидрохинона и арбутина в бруснике обыкновенной, толокнянке обыкновенной, бадане толстолистном и груше обыкновенной; 4) для производных 1,3,5-тригидроксибензола (флороглюцина): флоретина и флоридзина в яблоне домашней. Разработаны методики пробоподготовки для лекарственного и пищевого растительного сырья, продуктов их переработки и лекарственных препаратов на их основе. Изучена распространенность индикаторных фенольных соединений нефлавоноидной природы более чем в 100 образцах лекарственного и пищевого растительного сырья, продуктах их переработки и лекарственных препаратах на их основе, что позволяет стандартизовать продукт, оценить его качество и уровень потребления биологически активных веществ. Результаты работы переданы для использования в соответствующих статьях 4 части ГФ XII и включены в сборник «Методы анализа минорных биологически активных веществ пищи». Разработанные методики используют при проведении экспертизы для целей государственной регистрации БАД к пище растительного происхождения.

В опытах на мышах линии BALB/c доказана способность белков теплового шока 70 из *M.tuberculosis* стимулировать гуморальные реакции иммунитета. Предложены составы и технология получения вагинальных суппозиториев с композицией рекомбинантных белков pE7/16-Hsp70 *M.tub.* и pE7/18-Hsp70 *M.tub.* на гидрофобной, гидрофильной и амфифильных основах. Проведена оценка качества, изучена стабильность этих препаратов. Разработаны составы желатиновой оболочки для вагинальных капсул. Проведена стандартизация рекомбинантных белков pE7/16-Hsp70 *M.tub.* и pE7/18-Hsp70 *M.tub.* по показателю молекулярной массы и разработаны методы идентификации и количественного определения композиции рекомбинантных белков pE7/16-Hsp70 *M.tub.* и pE7/18-Hsp70 *M.tub.* в лекарственных

формах с помощью электрофореза, вестерн-блот анализа, иммуноферментного и спектрофотометрического анализа.

Изучены и систематизированы сведения по методам анализа аэрозолей. Отмечено, что при проведении контроля качества ингаляционных лекарственных форм, наиболее доступны и информативны методы, основанные на принципах импакции. На примере дозированного аэрозольного ингалятора Серетид проведен сравнительный анализ данных, полученных с помощью 4-х импакторов, описанных в Европейской Фармакопее, при исследовании аэродинамических свойств одного и того же препарата. Предложены критерии подтверждения фармацевтической эквивалентности аэрозольных лекарственных форм. Разработана методика определения фракции мелкодисперсных частиц ингаляционного препарата Онбрез Бризхалер в соответствии с рекомендациями Европейской фармакопеи и Фармакопеи США. Проведена валидация методики по основным показателям: правильность, прецизионность, робастность.

В НИИ экспериментальной диагностики и терапии опухолей РОНЦ им. Н.Н. Блохина РАМН получена термочувствительная липосомальная лекарственная форма доксорубицина для увеличения селективности доставки препарата в опухоль. Установлен оптимальный состав термолипосомальной мембраны: дипальмитоилфосфатидилхолин (DPPC): дистеароилфосфатидилхолин (DSPC) : холестерин (Chol) : дистеароилфосфатидилэтанолламин-ПЭГ-2000 (DSPE-PEG-2000) : α -токоферола ацетат (α -ТА) = 9:1:0,2:0,02:0,2 с весовым соотношением препарат : суммарные липиды – 0,13-0,20 : 1. Масштабирована технология получения водной дисперсии термолипосомального доксорубицина с размером частиц 170 ± 20 нм и эффективностью инкапсулирования препарата в свежеприготовленные везикулы – 87-94 %. Разработана методика очистки термолипосомальной дисперсии от невключившегося доксорубицина на хроматографической колонке для оценки эффективности инкапсулирования цитостатика в везикулы. Разработаны методики химико-фармацевтического анализа термолипосом с доксорубицином, определена их чувствительность и воспроизводимость, в том числе: СФ-метрическое определение в лекарственной форме содержания действующего вещества; хроматографическое определение в ней доксорубицина, липидов и сахарозы. Разработан проект ФСП на препарат «Доксорубин термолипосомальный, лиофилизат для приготовления раствора для инъекций 0,7 мг» и проведен контроль качества шести наработанных серий

препарата в хранении при температуре $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение одного года. В доклинических испытаниях показано, что препарат в комбинации с локальной гипертермией обладает большей избирательностью действия по сравнению со свободным доксорубицином.

ФГУ НЦЭСМП Росздравнадзора. Проведена сравнительная оценка профилей растворения лекарственных препаратов (ЛП) на этапе регистрации и перерегистрации в ИСКЛС ФГУ «НЦ ЭСМП» Росздравнадзора в связи с изменением состава и относительно растворения препаратов сравнения. Проблема фармацевтической эквивалентности актуальна для ЛП, находящихся на отечественном рынке: было дано более 20 % заключений об отсутствии эквивалентности, из них 28 % - по препаратам отечественных производителей. Проведено изучение фармацевтической эквивалентности ципрофлоксацина гидрохлорида, выпускаемого разными отечественными и зарубежными производителями. Выявлено значительно более быстрое высвобождение ДВ из испытуемых ЛП, чем указано в нормативных документах. Проведено изучение фармацевтической эквивалентности протионамида разных фирм. Выявлены большие различия в растворении испытуемых ЛП. Разработано «Руководство по проведению испытания «Растворение» с использованием приборов «вращающаяся корзинка» и «лопастная мешалка», а также стандартные операционные процедуры по калибровке прибора для определения растворения.

Пищевые продукты и корма

На кафедре общей и неорганической химии Саратовского ГУ разработана методика одновременного тест-определения охратоксина А и 2,4,6-трихлорфенола в образцах кранного вина. Тест устройство содержало два тест слоя и контрольный слой. Тест-слои содержали антитела, специфические к каждому аналиту. Контрольный слой содержал антитела, специфические к энзимной метке – пероксидазе хрена. Предел обнаружения обоих аналитов составил 2 нг/л. В качестве методов сравнения для контроля правильности результатов использовались хроматографические методы.

Совместно с университетом Людвига-Максимилиана (г. Мюнхен, Германия) разработан неинструментальный тест-метод определения зеараленона и Т-2 токсина в кормах для животных, сочетающий очистку экстракта, иммуноаффинное концентрирование и иммуноферментное определение аналита. Полное время анализа составило 15 минут, время детектирования – 4 минуты после добавления хромогенного субстрата. Предел обнаружения составил 100 мкг/кг для обоих микотоксинов.

На кафедре органической и биорганической химии Института химии Саратовского ГУ совместно с кафедрой химии Саратовского ГАУ изучено влияние предпосевной обработки яровой пшеницы новыми селен-содержащими биологически-активными веществами (перхлорат-2-фенил-4-(2,4-диметоксифенил)-7,8-бензо-5,6-дигидроселено-хромилия и 2-(п-хлорфенил)-4-фенил-7,8-бензо-5,6-дигидрохромена), ионами свинца (10^{-6} - $10^{-3}\%$) и их сочетаниями на показатели качества зерновой продукции. Показано, что селен-содержащие БАВ обеспечивают получение экологически чистой продукции при возделывании яровой пшеницы на антропогенно-депрессивной территории, а также способствуют повышению белка в зерне до 12%, крахмала до 18%, при этом содержание подвижных форм свинца находится на уровне долей ПДК (0,36-0,47 мг/кг).

На кафедре физической и АХ Воронежской ГТА сформирована универсальная база данных по пьезокварцевому микровзвешиванию смесей газов и паров пищевых добавок, сырья различной природы и показана возможность адаптации базы данных для принятия решения при анализе любого образца и решения задач по оценке качества или безопасности, уровня порчи, содержания посторонних веществ в пробе.

Разработан комплекс способов с применением статического анализатора газов «МАГ-8», в массив чувствительных элементов которого входят сенсоры с разнохарактерными пленками: анализа молока и возможной его фальсификации сухим порошком, вареных колбас с добавками ароматных смесей, кондитерских изделий (в частности способ оценки производства шоколадных конфет на протяжении всей линии); определения содержания сивушных масел в этиловом спирте. Многие способы внедрены в лабораторный практикум на кафедре физической и аналитической химии ВГТА. Разработана и внедрена в практику аналитической лаборатории ООО «ПКФ «Атлантис-ПАК»» (Ростов) методика определения степени порчи подсолнечного текстурата и соевого шрота по составу равновесной газовой фазы над образцом, оцениваемому с использованием статического анализатора газов «МАГ-8» и потокового режима измерения. Все результаты получены впервые, новизна подтверждена материалами Роспатента, основные результаты опубликованы в журналах Аналитической химии, Прикладной химии, Химия и химическая технология, Физической химии, многие способы апробированы и внедрены в практику.

Группой компаний «Люмэкс» разработана и аттестована новая методика определения левомицетина (хлорамфеникола) в продуктах животного происхождения с использованием жидкостного хроматографа «Люмахром». Диапазон измерений при массе анализируемой навески пробы 5 г составляет 0,005 – 1 мг/кг, что полностью соответствует существующей в РФ нормативной базе. Разработанная схема пробоподготовки и подобранные условия хроматографического разделения наряду с молоком и мясом позволяют контролировать содержание левомицетина в кисломолочных продуктах, масле, сыре, яйце. Предложено скрининг-определение, позволяющее получить информацию о присутствии хлорамфеникола в образце в 2 раза быстрее основной схемы анализа.

Усовершенствована и аттестована методика определения афлатоксина M_1 в молоке и продуктах его переработки методом ВЭЖХ с использованием жидкостного хроматографа Люмахром и анализатора жидкости «Флюорат-02» в качестве флуориметрического детектора. Предлагается переводить его в интенсивно флуоресцирующее производное, что существенно снижает минимально определяемую концентрацию микотоксина и ведет к повышению чувствительности и надежности определения в пробах с низким содержанием афлатоксина M_1 . Предложена схема подготовки проб для продуктов с высоким содержанием жира (масло, спрэды). Для контроля качества результатов измерений использованы международные стандартные образцы состава анализируемых объектов с аттестованными значениями массовой доли афлатоксина M_1 .

Разработана новая методика определения витамина D_3 в пищевых продуктах, продовольственном сырье и БАДах. Метод заключается в щелочном гидролизе пробы, экстракции в гексан и определении массовой доли витамина D_3 методом нормально-фазовой ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием. Для продуктов с высоким содержанием жира (масло, некоторые молочные продукты) подобраны условия очистки с использованием твердофазной экстракции. Одновременно с витамином D_3 в подготовленной пробе возможно определение и других важнейших жирорастворимых витаминов: А и Е.

Разработана и аттестована методика определения кадмия, ртути, мышьяка, свинца, железа, меди и алюминия в пробах питьевых минеральных, лечебных и других вод, безалкогольных напитков, пива, вин, водок и других алкогольных напитков с

использованием атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией МГА-915. Для определения ртути дополнительно используется ртутно-гидридная приставка РГП-915. Диапазоны измерений позволяют контролировать аналиты и на уровне установленных ПДК, и на уровне концентраций, характерных для данного вида продукции. Все элементы определяют в предварительно разбавленных пробах напрямую, исключением является анализ вин на ртуть: ввиду массового мирового применения сульфитов при производстве вин определению ртути в неподготовленной пробе мешают очень устойчивые сульфитные комплексы, для разрушения которых необходимо проводить минерализацию пробы.

Разработана и аттестована методика капиллярного электрофоретического определения катионов аммония, калия, натрия, магния и кальция в кормах и сырье для их производства, в том числе растительного, животного и минерального происхождения. Диапазон измеряемых значений массовой доли катионов составляет 0,01 – 40% (в расчете на навеску 100 мг). Показана недостаточность извлечения кальция при использовании водной вытяжки. На этапе подготовки пробы получают кислоторастворимые формы, которые после удаления избытка кислоты определяют методом капиллярного зонного электрофореза. Определению не мешают катионы лития, стронция, бария, аминокислоты (лизин, гистидин, аргинин) в характерных для анализируемых объектов количествах.

Предложен способ определения органических кислот в кормовых добавках, кормах, в том числе силосе, комбикормах и сырье для их производства с использованием метода капиллярного электрофореза. Диапазон измеряемых массовых долей лимонной, масляной, молочной, муравьиной, пропионовой, сорбиновой, уксусной, фумаровой, яблочной и янтарной кислот составляет 0,001 – 50 %, получаемый водный экстракт анализируют в течение 5 минут.

В Казанском ГТУ проведено сопоставление эффективности оценки различных методов антиоксидантной активности вин. Выявлены технологические факторы, приводящие к повышению антиоксидантной активности вина. Проведено установление подлинности и качества алкогольных напитков методами хроматографии.

На кафедре АХ Кубанского ГУ обоснована возможность оценки качества пищевых продуктов по антиоксидантной активности. Выявлены факторы, в наибольшей степени влияющие на неаддитивность аналитического сигнала, получаемого в индикаторных

системах на основе Fe(III) – *o*-фенантролин (или 2.2-дипиридил). Показаны пути уменьшения систематической погрешности при определении этого показателя: уменьшение времени реакции при одновременном увеличении концентрации реагентов индикаторной реакции.

Выбраны вещества-маркеры, позволяющие решать различные химико-аналитические задачи (идентификация, выявление фальсификатов). Предложены способы определения этих маркеров в коньяках и коньячных спиртах. Разработана методика определения суммарного содержания флавоноидов; разработана и метрологически аттестована экспрессная электрофоретическая методика определения галловой кислоты в коньячной продукции. Предложена схема идентификации коньяков, включающая установление производителя и оценку срока выдержки коньяка.

Разрабатывается способ кислотного извлечения цинка, свинца, кадмия, меди из карбонизованного материала зерна для последующего скрининг-анализа методом инверсионной вольтамперометрии. Подобран состав экстрагирующей смеси с учетом ее диэлектрической проницаемости и возможности использования в качестве фонового электролита на стадии определения, оптимизирован температурный режим и время обработки СВЧ- полем. Степень извлечения определяемых металлов составила 90%.

В Липецком ГТУ разрабатываются иммунохимические методы распознавания и определения низких концентраций ветеринарных лекарственных препаратов в животноводческой продукции. Разработан проточный пьезокварцевый иммуносенсор для определения остаточных концентраций хлорамфеникола в пищевой продукции. Сенсор апробирован при определении хлорамфеникола в мясе, предел обнаружения антибиотика 0,01 мкг/мл, диапазон определяемых концентраций 0,05 - 5,00 мкг/мл. Исследованы условия определения стрептомицина с помощью пьезокварцевого иммуносенсора в конкурентном формате анализа с применением антител, сконъюгированных с наночастицами золота. Применение наночастиц золота позволило снизить предел обнаружения стрептомицина с 0,6 нг/мл до 0,2 нг/мл. Разработаны методики определения остаточных концентраций стрептомицина и гентамицина в пищевых продуктах (мясо, молоко, яйца, мед) с помощью пьезокварцевого иммуносенсора.

Совместно с кафедрой химической энзимологии МГУ разрабатываются условия определения аминогликозидных (стрептомицин, дигидрострептомицин, канамицин,

амикацин, гентамицин, неомицин) и тетрациклиновых антибиотиков в пищевых продуктах методом поляризационного флуоресцентного иммуноанализа в одностадийном и двухстадийном форматах. Разработаны экспрессные методики определения гентамицина, канамицина и стрептомицина методом ПФИА в мясе, молоке, меде, яйцах.

На кафедре АХ Воронежского ГУ совместно с НИИ комбикормовой промышленности для выявления фальсификации пищевых продуктов установлены соотношения массовой доли протеина и основных незаменимых аминокислот. Определение аминокислот в рыбной муке осуществляли методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель» (ООО НПО «Люмэкс», г. Санкт-Петербург). Установлено, что при содержании протеина на уровне 59,5-60,5 %, содержание лизина варьируется от 0,69 % до 3,44 %. Если в реализуемой партии рыбной муки массовая доля лизина будет находиться в диапазоне от 1,0 до 2,5 %, данный продукт не надлежащего качества.

На кафедре физической и АХ и кафедре безопасности жизнедеятельности Национального исследовательского инновационного Томского ПУ найдены условия и разработана экспрессная методика ИВА определения гесперидина на СУ электроде на фоне 0,1 М Na_2HPO_4 в пищевых продуктах. Время анализа не превышает 1 часа. Характеристика случайной составляющей погрешности (показатель воспроизводимости) оценена по результатам анализа 15 различных типов объектов и в диапазоне от 10 до 150 мг/кг гесперидина находится в пределах от 8 до 18 % отн.

Разработаны и аттестованы методики определения Se(IV) в пищевых продуктах, продовольственном сырье, биологических жидкостях методом катодной ИВА. Определение Se (IV) проводилось в растворах оксикислот с удалением кислорода под действием УФО при $E_3=0,1$ В, $\tau_3=30\dots 120$ с, $V_p=50$ мВ/с в дифференциально-импульсном режиме с использованием серебряного модифицированного электрода (СЭМ). Предложен способ одновременного определения селенит- и иодид-ионов методом катодной ИВА на СЭМ в растворе муравьиной кислоты. Разработан способ определения Se(IV) в тех же объектах методом анодной ИВА на фоне органических кислот (муравьиной, лимонной) с использованием золотоуглеродсодержащего электрода в присутствии хлоридов (до 150 мг/дм³) в диапазоне концентраций от 0,05 мкг/дм³ до 40 мкг/дм³.

На кафедре аналитической и фармацевтической химии Дагестанского ГУ разработана методика тест-определения меди в молочных продуктах включающая сорбционное концентрирование ее на модифицированном цинконом пенополиуретане. Разработаны методики группового концентрирования и определения Pb, Cd, Zn, Cu, Cr и Mn в водных и пищевых объектах, основанные на их извлечении модифицированными сорбентами амберлит – цинкон, селикагель – цитилпиридиний хлорид – фенилфлуорон, позволяющие с точностью ($Sr=n \cdot 10^{-2}$) определять их в концентрате с пределом обнаружения от 1 до 3 мкг/л.

XXX

В 2010 г. анализ пищевых продуктов выполнялся по трем направлениям:

- установление безопасности;*
- исследование биологической ценности;*
- снижение себестоимости и времени выполнения анализа.*

Более половины (11 из 19) разработанных способов анализа пищевых продуктов направлены на установление их безопасности. Объекты анализа – вино, зерно, молоко, колбасы, продукты переработки семян подсолнечника, корма для животных и другие, в которых определяют микотоксины, 2,4,6-трихлорфенол, антибиотики, тяжелые металлы, в т.ч. ртуть, кадмий, свинец, а также органические и неорганические соединения селена. Разработаны тест-системы, предложены новые способы определения с применением иммуноферментного, иммунохимического (Саратовский ГУ, Липецкий ГТУ, МГУ), флуориметрического («Люмэкс»), атомно-адсорбционного, инверсионно-вольтамперометрического, ВЭЖХ (Томский ПУ) методов анализа.

Биологическая ценность продуктов устанавливалась по определению индивидуальных компонентов: витамины («Люмэкс» – нормально-фазовая ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием), микро- и макроэлементы, органические кислоты, аминокислоты («Люмэкс», Воронежский ГУ – капиллярный электрофорез) и интегральному показателю: антиоксидантная активность (Казанский ГТУ, Кубанский ГУ).

Все научно-практические исследования выполнены впервые и соответствуют современному уровню развития методов анализа пищевых продуктов и кормов, некоторые работы выполнены коллективами авторов разных учреждений (Саратовский ГУ и университет Людвига Максимилиана, ФРГ, Липецкий ГТУ и МГУ).

Следует особо отметить работы группы компаний «Люмэкс», в которых методики не только разработаны, но аттестованы.

Большая часть методик направлены на снижение себестоимости и времени выполнения анализа.

Вместе с тем следует отметить фрагментарность исследований, отсутствие общих целей и подходов. Как и в предыдущие годы, в отчетах аналитиков и организаций не представлены работы по исследованию генетически модифицированной продукции. Исследователи не применяли проточно-инжекционный и масс-спектрометрический методы. Представлены работы по определению соединений на уровне десятых долей нанограмма, при этом не приводится информация о правильности и погрешности методик выполнения измерений.

Природный газ, нефть и нефтепродукты

В ООО «Газпром ВНИИГАЗ» основным направлением работ в 2010 г. явилось создание современных газохроматографических методов анализа углеводородного сырья и их оформление в виде нормативных документов. Разработана высокоэффективная методика определения химического состава **газа нефтяного попутного** и газа выветривания. Углеводороды C_1 - C_{8+} и неорганические газы (диоксид углерода, сероводород – при его концентрации свыше 0,1% масс.) определяли методом газоадсорбционной хроматографии на колонке с полимерным адсорбентом с использованием детектора по теплопроводности (ДТП) либо комбинации двух детекторов - ДТП и пламенно-ионизационного. Азот, кислород, гелий и водород определяли методом газоадсорбционной хроматографии на колонке с молекулярными ситами с использованием ДТП. Серосодержащие соединения (сероводород - при его концентрации до 0,1% масс., серооксид углерода, сероуглерод, индивидуальные меркаптаны C_1 - C_4 , диметилсульфид, диметилдисульфид, диэтилсульфид, диэтилдисульфид, тетрагидротиофен и другие производные тиофена) определяли методом капиллярной газовой хроматографии с использованием пламенно-фотометрического детектора. Методика метрологически аттестована, оформлена в виде Р Газпром и введена в действие с 28 февраля 2011 г.

Близкая по своим показателям методика разработана для определения химического состава **газа сепарации** – многотоннажного продукта, получаемого при разработке газоконденсатных месторождений. Газ сепарации может содержать до 30 % масс.

сероводорода. После метрологической аттестации методика оформлена в виде СТО Газпром ХХ-2010 и введена в действие с 10 мая 2011 г.

В лаборатории концентрирования ГЕОХИ РАН завершены исследования по разработке оригинального способа концентрирования неорганических микропримесей (включая редкоземельные элементы (РЗЭ)) из различных нефтей с использованием вращающихся спиральных колонок (ВСК) в качестве инструмента пробоподготовки. Предложенный подход к анализу нефти впервые позволяет проводить концентрирование микропримесей из нефти в небольшой объем водной фазы без разрушения анализируемого образца, что может открывать новые возможности для выделения каталитических ядов из нефти перед её переработкой. Разработанный способ не имеет аналогов. Сочетание пробоподготовки с применением ВСК и последующего детектирования выделенных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой позволяет понижать пределы определения детектируемых компонентов, исключать потери летучих соединений и уменьшить время анализа.

Полученные сравнительные данные соотношения содержаний РЗЭ La/Ce, Nd/Sm, Eu/Gd, Dy/Ho для Тенгизской нефти при использовании методов нейтронно-активационного анализа (после озоления анализируемого образца нефти) и масс-спектрометрии с ИСП (после пробоподготовки в ВСК) показывают близкие соотношения концентраций РЗЭ.

На кафедре АХ СПбГУ разработана методика автоматизированного фотометрического определения фосфора в светлых нефтепродуктах, включающая предварительную конверсию ковалентно связанного фосфора в форму фосфатов с последующим их определением в условиях циклического инъекционного анализа по реакции образования восстановленной молибдофосфорной гетерополиоксидной кислоты в присутствии реактива Морфи-Райли. Предел обнаружения фосфора составил 1 мг/л при объеме пробы 3 мл.

В лаборатории газовой хроматографии химфака СПбГУ предложен газохроматографический способ определения серосодержащих компонентов дизельного топлива с использованием пламенно-фотометрического и масс-спектрометрического детекторов с использованием фракционного элюирования. Дополнительная подготовка проб, включающая твердофазную экстракцию на катионообменной смоле MN-502,

модифицированной ионами Ag^+ , позволяет добиться удаления значительной части мешающих компонентов – ароматических углеводов.

Анализ объектов окружающей среды

Воды

На кафедре АХ Химфака МГУ разработана методика сорбционно-люминесцентного определения цинка с использованием силикагеля силохром-60, модифицированного 8-гидроксихинолином. Интенсивность люминесценции измеряли при 505 нм. Градуировочный график линеен до концентрации цинка 100 мкг при массе сорбента 0.1 г. Методика применена для определения цинка в речной воде, сточных водах ТЭЦ, промывной воде гальванического цеха.

На кафедре АХ СПбГУ разработана капиллярно-электрофоретическая методика определения цинка (II) и кадмия (II) в водных растворах с предварительным ионообменным концентрированием со следующими характеристиками: время анализа 30 мин, диапазон определяемых концентраций 0,01 – 0,2 мг/л для кадмия и 0,005 – 0,1 мг/л для цинка.

В Саратовском ГУ на кафедре общей и неорганической химии совместно с факультетом биоинженерии университета г. Гент (Бельгия) разработан колоночный тест-метод определения следовых количеств 2,4,6-тринитротолуола в образцах воды. Поликлональные антитела выделены из яиц кур, иммунизированных с использованием четырех различных иммуногенов. При выборе оптимальных пар иммунореагентов и оптимизации методик для оценки интенсивности цвета тест-слоя колонки использовали сканирование колонок с последующей обработкой изображения. Показано, что наиболее чувствительным параметром был параметр насыщения S. Предел обнаружения 2,4,6-тринитротолуола составил 5 мкг в литре.

На кафедре АХ и ХЭ разработаны методики

- фотометрического, экстракционно-цветометрического и тест-определения гептанового альдегида, бензальдегида, ацетона и 4-бензохинона в технологических и сточных водах. Диапазоны определяемых содержаний (1 – 200 нг/мл) с пределом обнаружения на 1 – 2 порядка ниже, чем для известных фотометрических методик (10 – 5000 нг/мл);

- экстракционно-фотометрического определения фенилендиаминов в технологических и сточных водах с предварительным концентрированием методом мицеллярной экстракции в фазу нПАВ в виде продуктов конденсации их с диметиламинокоричным альдегидом. Определение возможно в пределах концентраций $2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ с погрешностью не более 6%. Преимуществом предлагаемого метода по сравнению с ранее известными является широкий интервал определяемых концентраций и предел обнаружения на уровне 0,5 ПДК.

На кафедре химии Саратовского ГУ проведена скрининговая оценка общей жесткости, кислотности, щелочности катионов 9 металлов, сульфат-, нитрат-, нитрит-, хлорид-, фосфат- анионов в 7 водоемах Базарно-Карабулакского района Саратовской области с использованием тест-систем, выпускаемых Владимирским госуниверситетом, установлены локальные загрязнения, очевидно связанные с близким расположением ферм и отсутствием очистных сооружений.

В Орловском ГУ совместно с ИГЕМ РАН разработаны новые эффективные по избирательности, чувствительности, экспрессности комбинированные методики индивидуального концентрирования полимерными комплексообразующими сорбентами: V (IV), Mn(II), Cr(III) с ФАГ окси-азо-окси в природных и сточных водах; Pb(II), Cd(II), Ni(II) с ФАГ азо-окси в водах, растительных объектах, почвах; Zn(II), Cd(II), V(IV) с ФАГ amino-азо-окси в природных и сточных водах с последующим спектрофотометрическим определением.

В Пермском ГУ разработаны условия получения алюмокремниевого флокулянта - коагулянта (АКФК) из его сернокислого нефелинового раствора. Изучена экстракция и фотометрические характеристики извлекаемого комплекса кобальта в системе вода - синтанол АЛМ-10 – сульфат аммония - нитрозо-R-соль. Методом насыщения и сдвига равновесия найдено соотношение Со и нитрозо-R- соли в этом комплексе. Разработана методика экстракционно-фотометрического определения 2 – 20 мкг кобальта, апробированная на примере кобальтсодержащей сточной воды Объединения Сибур-Химпром Перми. Изучена экстракция и фотометрические характеристики извлекаемого комплекса Со с ПАН в системе вода–оксифос Б (анионогенный ПАВ)– $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ нм}$; $\varepsilon = 19000$, $\text{pH} = 2,5 - 6$). В фазу ПАВ извлекается комплекс с соотношением Со : ПАН = 1 : 2. Разработана методика экстракционно-фотометрического определения 5 –50 мкг кобальта с ПАН с использованием расслаивающейся системы вода – оксифос Б –

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Методика также апробирована на образце кобальтсодержащей сточной воды Объединения Сибур–Химпром Перми.

Химико-спектральным методом исследована загрязнённость снегового покрова на территории 4-х районов Перми. Показано увеличение загрязнённости тяжёлыми металлами, включая свинец, кадмий, а также сурьму и ванадий.

Группой компаний «Люмэкс» предложена новая методика определения формальдегида в природных, питьевых (в том числе расфасованных в емкости) и сточных водах методом ВЭЖХ с фотометрическим детектированием с использованием жидкостного хроматографа Люмахром. Использование реакции дериватизации формальдегида с 2,4-динитрофенилгидразином позволяет существенно расширить диапазон измерений. Сами производные отличаются высокой стабильностью и коммерчески доступны, что позволяет использовать готовые производные для построения градуировочных зависимостей, контроля их стабильности и введения добавок в пробы.

На кафедре АХ Воронежского ГУ проведен экологический мониторинг природных вод (поверхностных, грунтовых, подземных) Южно-Русского месторождения Ямало-Ненецкого автономного округа. Оценена степень техногенного воздействия на поверхностные и подземные воды со стороны лицензионных участков нефтедобычи по загрязняющим органическим веществам: СПАВ, нефтепродуктам, фенолам и метанолу. Установлено, что для всех природных вод характерны высокая цветность, повышенное содержание железа, марганца, кремния и аммонийного азота. Подземные воды не соответствуют питьевым требованиям по содержанию железа и кремния; поверхностные, в основном, по показателям цветности, ХПК и Fe, что обусловлено исключительно природными факторами и не связано с производственной деятельностью ЮРНГМ.

На кафедре физической и АХ Воронежской ГТА разработана методика оценки степени очистки и уровня загрязнения питьевой, снеговой воды органическими соединениями с использованием статического анализатора газов «МАГ-8» (методология «электронный нос»). Методика внедрена в лабораторный практикум на кафедре физической и аналитической химии ВГТА, кафедры МЧС Воронежского ГТУ. Обоснован выбор сочетания методов очистки сточных вод пищевых предприятий от полифенолов в зависимости от состава воды. Показана возможность использования в

процессе очистки пенополиуретана, являющегося отходом производства полимерных материалов, и повышения его эффективности в зависимости от способа его модификации.

На кафедре аналитической и фармацевтической химии Дагестанского ГУ разработана методика атомно-абсорбционного определения ионов кадмия в объектах окружающей среды после предварительного концентрирования на сорбенте полистирол-азо-роданин, позволяющая определять этот элемент на уровне 10^{-3} мг/л в пробах вод сложного фонового состава. Предел обнаружения кадмия составляет $5 \cdot 10^{-4}$ мкг/мл ($S_r = 0,04$). Для концентрирования ионов кобальта и никеля предложен сорбент полистирол-азо-хромотроповая кислота. Разработана методика их определения методом ААС в природных и очищенных сточных водах, которая позволяет с достаточной точностью ($S_r = 0,03 - 0,05$) определять содержание элементов с концентрациями $n \cdot 10^{-3}$ мг/л в пробах вод сложного фонового состава. Предел обнаружения – $1 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл.

В Уральском ГЭУ разработаны методики определения кадмия, свинца, цинка в питьевых, природных и сточных водах с использованием вольтамперометрического сенсора на основе наночастицами висмута.

НПП «Буревестник» разработана и аттестована инверсионно-вольтамперометрическая методика определения олова, свинца, сурьмы и висмута в воде питьевой, природной и очищенной сточной.

НПО «Спектрон» аттестованы методики определения рентгенофлуоресцентным методом меди и железа в технологических водных средах АЭС; меди, железа, никеля, хрома, марганца и циркония, содержащихся в виде взвесей, в технологических водных средах АЭС; никеля, хрома, марганца и кобальта в водных средах АЭС и жидких радиоактивных отходах; ванадия, висмута, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома, цинка в природных, питьевых и сточных водах в растворенной суммарной и нерастворенной формах; свинца, цинка, меди, никеля, кобальта, железа, хрома, ванадия, висмута, селена, мышьяка в питьевых, природных и сточных водах в растворенной суммарной и нерастворенной форме.

На кафедре АХ Дальневосточного ГУ исследовано содержание нонилфенола в морской воде прибрежных акваторий г. Владивостока.

Воздух

На кафедре АХ СПбГУ разработана автоматизированная методика фотометрического определения фенолов в воздухе, включающая жидкостно-абсорбционное выделение фенолов из газовой фазы непосредственно в реакционной емкости аэрогидравлической схемы циклического инъекционного анализатора с последующим образованием аналитической формы с 4-аминоантипирином и детектированием. Диапазон определяемых концентраций фенолов от 10 до 200 мкг/м³ при объеме пробы 4,8 л и времени концентрирования аналита 6 мин. Время анализа – 10 мин.

В Казанском ГТУ установлены аналитические характеристики пассивных химических дозиметров для определения длительной экспозиции токсичных аминосоединений в воздушной среде.

На кафедре физической и АХ Воронежской ГТА с применением статического анализатора газов «МАГ-8» (методология «электронный нос») проведен мониторинг состояния воздуха рабочей зоны на предприятии по производству детских игрушек из пластизоля, воздуха мегаполиса по содержанию органических соединений в снеговых, дождевых водах, коре деревьев.

Твердые объекты (почвы, донные отложения и др.)

В ИГХ СО РАН усовершенствована схема постадийной экстракции шести форм элементов в почвах и донных отложениях за счет выбора группы экстрагентов и введения процедуры выделения и анализа гуминовых и фульвокислот (ГК и ФК). Необходимость введения дополнительной стадии обусловлена различными свойствами ГК и ФК, а их соотношение в пробе и концентрация связанных с ними металлов не зависят от общего содержания органического вещества (ОВ) и количества элементов во фракции ОВ. Для извлечения форм элементов, связанных с органическим веществом, использовали 30 % раствор перекиси водорода. ГК и ФК выделяли из отдельной навески 0,1 N раствором NH₄OH с последующим осаждением ГК 2 % раствором HCl. Для определения Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Rb, Sr и Zn в полученных экстрактах использовали методы атомной абсорбции с различными способами атомизации и атомно-эмиссионную пламенную фотометрию. Индивидуальная информация о формах нахождения элементов в ГК и ФК позволила более корректно

оценить потенциальную подвижность и биологическую доступность металлов в образцах почв и донных отложений с содержанием от 5 до 19 % Сорг, отобранных в различных точках Байкальского региона.

На кафедре химии Саратовского ГУ методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией установлены диапазоны содержания подвижных форм тяжелых металлов – свинца (3,83-12,68 мг/кг), кадмия (0,24-0,36 мг/кг), цинка (0,86-1,73 мг/кг), меди (0,25-0,76 мг/кг). Установлено, что на исследуемой территории можно возделывать любые сельхозкультуры с выборочным контролем качества и показателями безопасности зерновой и овощной продукции. В почвах Базарно-Карабулакского и Аркадакского районов Саратовской области определены основные показатели плодородия: спектрофотометрическим и пламенно-фотометрическим методами установлено содержание гумуса (4,2-7,6%), нитратного азота (8,7-23,5 мг-экв/100г почвы), подвижного фосфора (7,3-10,8 мг-экв /100 г почвы), обменного калия (18-29 мг-экв/100 г почвы), проведено распределение площадей районов по группам обеспеченности основными элементами питания.

Группой компаний «Люмэкс» разработана и метрологически аттестована новая методика определения водорастворимых форм неорганических анионов (хлоридов, сульфатов, нитратов, фторидов, фосфатов) и органических анионов (ацетатов, оксалатов, формиатов) в почвах, грунтах тепличных, глинах, торфе, осадках сточных вод, активном иле, донных отложениях с использованием метода капиллярного электрофореза. Для перевода анионов из почвы в раствор предложена водная вытяжка в течение 30 минут при соотношении навески пробы и воды 1:5. Другие неорганические и органические анионы не мешают определению.

НПП «Буревестник» разработана и аттестована методика определения никеля в почве методом ИВА.

Разные объекты

На кафедре АХ Химфака МГУ продолжено изучение трансформации НДМГ в воде и почвах. Проведена идентификация ряда продуктов трансформации НДМГ с применением совокупности методов жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии, а также ЯМР. Высокую достоверность установления структуры обеспечивали сравнением свойств (время удерживания, спектр) исследуемого компонента и синтетического стандарта вещества предполагаемой структуры. В смесях

продуктов трансформации идентифицировано большое число соединений. Разработаны хроматографические методики определения НДМГ и продуктов его разложения с применением различных вариантов жидкостной хроматографии в объектах окружающей среды.

В ИГХ СО РАН для оценки уровня загрязнения и разработки способов рекреации территорий г. Свирска (Иркутская обл.) предложена схема определения токсичных элементов (мышьяка и свинца) в сопряжённых средах "вода-почва-растение": Элементный анализ воды выполняли на ИСП-спектрометре iCAP 6300 со стандартной системой ввода образцов (Thermo Scientific, USA). Пробы с концентрациями мышьяка меньше 0,005 мг/дм³ повторно анализировали на ИСП-спектрометре iCAP 6300 с использованием гидридной системы (Thermo Scientific, USA). ПО с гидридной системой составил 0,7 ppb As. Экспрессное определение элементного состава почв выполняли методом дугового атомно-эмиссионного анализа по способу вдувания-просыпки с пределами обнаружения As и Pb 1 ppmw. Элементный анализ растительных материалов проводили на ИСП-спектрометре iCAP 6300 со стандартной или гидридной системой ввода образцов после перевода проб в раствор с использованием автоклавного комплекса АНКОН-АТ-2. Для проб, отобранных в загрязнённых мышьяковистыми огарками районах г. Свирска, установлено распределение мышьяка и свинца в природной воде реки Черемшанка и Братского водохранилища, почве и выращенных на ней растениях: корнях, листьях и стеблях гречихи и топинамбура.

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева». В 2010 г. был проведен анализ более 50 000 элементопределений в различных матрицах (грунт, почва, донные отложения, вода, воздух, промышленные выбросы в атмосферу, наноматериалы, фуллерены, нанотрубки). Проведена аттестация 83 методик измерений содержания компонентов в различных объектах: атмосферы, рабочей зоны, выбросов, природных и сточных вод, донных отложений, продуктов пищевой, химической, нефтехимической, газовой, металлургической промышленности.

В Иркутском ГУ с использованием планирования эксперимента сопоставлены погрешности (коэффициент вариации) результатов контроля загрязнения окружающей среды (V_k) и результатов анализа ($V_{ан}$) лабораторной пробы. Исследования выполнены при контроле содержания различных компонентов в организованных газопылевых выбросах (ОГПВ) в атмосферу, городских атмосферных аэрозолях, нерастворимых

осадках снежного покрова, почвах и растениях (мох). В большинстве случаев основной вклад в величину V_k вносит погрешность ($V_{он}$) отбора проб, в частности, при контроле содержания бенз(а)пирена в ОГПВ в отдельных случаях значение $V_{он}$ достигает 120%, что указывает на необходимость совершенствования инструкций по отбору проб при мониторинге окружающей среды.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Метрология и стандартизация анализа. Разработка стандартных образцов состава

Метрология и стандартизация

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева». *Б.Л. Мильманом* подготовлена монография “Chemical Identification and its Quality Assurance” («Химическая идентификация и обеспечение ее качества»), которая выпускается издательством Springer (Berlin) в начале 2011 г. В монографии представлены:

основные принципы идентификации химических соединений (качественного химического анализа), связь идентификационных процедур с метрологией, основные аналитические (спектральные и хроматографические) методы, используемые для цели идентификации, статистические и информационные методы качественного химического анализа, идентификационные процедуры в методиках анализа, подходы к идентификации компонентов проб неизвестного состава, идентификация/классификация/аутентификация самих анализируемых образцов (пища, материалы, загрязнения и т.д.), обеспечение качества процедур идентификации, «хорошая идентификационная практика».

Эта монография – первая в мире в области, которую можно назвать «Общие принципы и обеспечение качества химической идентификации».

Завершены работы по выполнению государственного контракта «Создание метрологического комплекса и нормативно-методической базы для обеспечения единства измерений параметров углеродных наноструктурированных материалов и продукции наноиндустрии на их основе. Разработаны:

Метрологический комплекс для обеспечения единства измерений параметров углеродных наноструктурированных материалов – фуллеренов C₆₀ и C₇₀, включающий: измерительную аппаратуру для проведения исследований на основе

методов хроматографии и масс-спектрометрии; методики для аттестации эталонов сравнения и ГСО состава фуллеренов, а также определения параметров фуллеренов, обеспечивающие их промышленные приемо-сдаточные и сертификационные испытания (3 методики:.. определения основного вещества в образцах чистых фуллеренов C₆₀ и C₇₀ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ и масс-спектрометрическим детектированием»(1); определения полиядерных ароматических углеводородов (ПАУ) методом хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением» (2); определения в фуллеренах и углеродных нанотрубках металлов (Pb, Cd, Fe, Zn, Cu, Ni, Co) методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и изотопным разбавлением»(3); пять типов ГСО состава фуллеренов; технологический регламент, обеспечивающий получение высокочистых фуллеренов с содержанием целевых компонентов более 99,9 мас.%; методики поверки приборов, входящих в метрологический комплекс.

Метрологический комплекс для обеспечения единства измерений параметров углеродных нанотрубок, включающий измерительную аппаратуру для проведения исследований на основе методов электронной и атомно-силовой микроскопии и масс-спектрометрии вторичных ионов; ГСО свойств одностенных нанотрубок - 1 тип; методики для аттестации ГСО свойств одностенных углеродных нанотрубок, а также измерений параметров углеродных нанотрубок, обеспечивающих их промышленные приемо-сдаточные и сертификационные испытания (5 методик: Геометрические размеры углеродных нанотрубок. Измерения диаметров методом сканирующей зондовой микроскопии (1); методом растровой электронной микроскопии (2); методом просвечивающей электронной микроскопии (3); методом спектрометрии комбинационного рассеяния света(4). Углеродные нанотрубки. Определение концентрации примесных элементов металлов методом вторично-ионной масс-спектрометрии (5)); методики поверки приборов, входящих в метрологический комплекс.

Создан комплекс аппаратуры для исследования метрологических характеристик анализаторов и генераторов наночастиц размером от 50 до 800 нм в аэродисперсных средах в диапазоне от 10² до 10⁶ дм⁻³. Принцип действия комплекса заключается в электростатическом разделении частиц по размерам, конденсационного укрупнения частиц и их оптической регистрации. Комплекс предназначен для исследования

метрологических характеристик анализаторов и генераторов наночастиц в рамках проведения испытаний, поверки и калибровки, а также исследований характеристик наночастиц природных и техногенных источников.

Для обеспечения расширения измерительных и калибровочных возможностей РФ, представленных в международной базе данных ВРМ, и подтверждения метрологических характеристик разработанных комплексов проведены международные сличения по измерению параметров фуллеренов и углеродных нанотрубок с участием метрологических и научных центров России, Германии и Белоруссии.

2. Разработана методика определения линейных размеров твердых монодисперсных наночастиц аэродисперсных сред с помощью электронного микроскопа. Особенностью методики является то, что объектами исследований являются наночастицы, находящиеся в потоке аэрозоля. Частицы под действием электростатического поля высокой напряженности, создаваемого электропреципитатором, осаждаются на подложку для последующего исследования электронным микроскопом.

3. В течение 2010 г. проведены исследования по ряду направлений:

➤ исследование газовых смесей SO_2 (100 мкмоль/моль) в азоте спектрометрическим методом. Ввиду того, что целевой компонент газовых смесей – диоксид серы – является агрессивным компонентом, а его содержание находится на уровне микроконцентраций, при гравиметрическом приготовлении были использованы специализированные алюминиевые баллоны с внутренним покрытием Aculife. Изучена стабильность смесей в специализированных баллонах, подтверждена возможность их применения для газовых смесей на основе диоксида серы. Результаты работы подтверждены ключевыми сличениями « SO_2 в азоте»;

➤ исследование газовых смесей NO_2 (10 мкмоль/моль) в азоте хемилюминесцентным методом и методом ИК Фурье-спектрометрии. Показана сопоставимость результатов определений двумя различными методами. Методом ИК Фурье-спектрометрии изучено влияние азотной кислоты (HNO_3), образующейся в процессе приготовления газовых смесей, на определение молярной доли основного компонента (NO_2) хемилюминесцентным анализатором. Отклонение ВНИИМ от референтного

значения ВРМ составило 0,23 мкмоль/моль. Результаты подтверждены ключевыми сличениями «NO₂ в азоте»;

➤ исследование имитаторов попутного нефтяного газа. Для контроля нефтезаводских технологий проведены исследования методом газовой хроматографии имитаторов попутного нефтяного газа – газовых смесей на основе H₂, N₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₃H₆, 1-C₄H₈, iso-C₄H₈, 1,3-C₄H₆ в He. Результаты работы подтверждены ключевыми сличениями «Имитатор попутного нефтяного газа»;

➤ исследование газовых смесей H₂S (10 мкмоль/моль) в азоте методом хромато-масс-спектрометрии. Изучена стабильность смесей в специализированных алюминиевых баллонах с внутренним покрытием Aculife, подтверждена возможность применения баллонов для газовых смесей на основе сероводорода. Результаты работы подтверждены ключевыми сличениями «Сероводород в азоте»;

➤ исследование чистоты исходных высокочистых органических веществ, выполняемое путем определения примесей (воды, неорганических примесей, труднолетучих органических, летучих органических растворителей, а также родственных основному веществу компонентов (например, изомеров)) хроматографическими, спектральными, титриметрическими и др. методами. Результаты работы подтверждены ключевыми сличениями «Оценка чистоты высокочистых органических веществ: альдрин»;

➤ определение консервантов в сложных пищевых матрицах. Отработаны методики выделения и ВЭЖХ определения типовых консервантов в сложных пищевых матрицах. В качестве объектов анализа использована паста карри, в качестве аналитов — бензойная и сорбиновая кислоты. Результаты работы подтверждены пилотными сличениями «Консерванты в пасте карри»;

➤ определение меламина в молоке. Как правило, проблема решается с помощью методик на основе ВЭЖХ. Для валидации существующих в РФ методик проведен анализ образцов порошкового молока и установлено, что ВЭЖХ с диономатричным (или УФ-детектором) применима при концентрациях меламина выше 1 мг/кг, для более низких концентраций

применяется метод ID-MS. Результаты работы подтверждены пилотными сличениями «Меламин в сухом молоке»;

➤ для определения фуллеренов в фуллереновой саже и соответствующих экстрактах разработана методика на основе ВЭЖХ с УФ-детектированием. Иногда используют масс-спектрометрию, включая МАЛДИ-ТОФ. С целью сопоставления результатов, получаемых разными методами и в разных лабораториях, а также для валидации методик, организованы сличения. Результаты работы подтверждены сличениями «Определение массовой доли фуллеренов в фуллереновом концентрате»;

➤ исследование токсичных микропримесей в водке. Для сопоставимости результатов, получаемых различными методами, проведены сличения «Межлабораторные сравнительные испытания по определению токсичных микропримесей в водке»;

➤ исследование природной воды в соответствии с проектом Евромет 924, который оказывает поддержку для реализации водной директивы Евросоюза 2000/60/ЕС. Результаты исследования подтверждены ключевыми сличениями «*Определение ртути в природной воде на уровне концентрации, требуемой европейским стандартом качества в объектах окружающей среды*»;

➤ определение следовых количеств Cd, Pb, Ni и Ca в питьевой воде, что является глобальной международной задачей. При оценке качества питьевой воды руководствовались рекомендациями Всемирной организации здоровья: допустимые содержания металлов составляют Cd (1-5 мкг/кг), Pb (5-30 мкг/кг), Ni (50-80 мкг/кг), Ca (5-25 мкг/кг). Для определения использовали спектральные методы. Результаты исследований подтверждены ключевыми сличениями SIM.QM-S2 «*Определение следовых элементов в питьевой воде*»;

➤ исследование широко используемого в промышленности материала - припоя. В соответствии с требованиями международной директивы, регламентирующей уровень опасных для здоровья веществ (RoHS), в том числе свинца, возникла потребность в использовании припоя с низким содержанием свинца. Поэтому определение свинца в припое (Sn 96.5%, Ag 3%, Cu 0.5%), содержащем серебро и медь, является на сегодняшний день

актуальной задачей. Определения проводились методом АЭС-ИСП. Результаты подтверждены ключевыми сличениями ССQM-К 88 «*Определение свинца в припое, содержащем серебро и медь*».

Вышеперечисленные исследования проводились в рамках международных проектов Консультативного Комитета по Количеству Вещества (ССQM), международного Комитета Мер и Весов (CIPM), Евро-азиатского сотрудничества государственных метрологических учреждений (COOMET), Европейского сотрудничества по эталонам (EUROMET), Азиатско-Тихоокеанской программы по метрологии (ARMP), Межамериканской метрологической системы (SIM). Результаты международных исследований позволили увеличить число позиций измерительных и калибровочных возможностей высшей точности России в международной базе данных, представленной на сайте Международного Бюро Мер и Весов www.bipm.org. В настоящее время общее число измерительных и калибровочных возможностей высшей точности в области физико-химических измерений, зарегистрированных на основе результатов исследований ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», составляет 252 позиций.

ФГУП «УНИИМ». Как экспертная организация по аккредитации лабораторий, ФГУП УНИИМ провела оценку компетентности 350 лабораторий в Системе аккредитации аналитических лабораторий (СААЛ), 12 аналитических лабораторий в Системе сертификации ГОСТ Р. Проведен текущий инспекционный контроль деятельности 345 аккредитованных лабораторий в СААЛ, 24 аккредитованных лабораторий в Системе сертификации ГОСТ Р. Разработана программа подготовки и актуализации знаний экспертов СААЛ, осуществляющих измерения (испытания) в целях контроля безопасности и оценки соответствия нанотехнологий, наноматериалов и продукции на их основе.

Проведена аттестация 250 методик химического анализа (методики контроля состава природных, питьевых, сточных, очищенных сточных вод, воздушных сред и промышленных выбросов в атмосферу, почв, руд, нефтепродуктов, биологических объектов, металлов и сплавов, промышленной продукции, твердых и жидких отходов, компонентов ракетных топлив и отравляющих веществ).

Разработаны и утверждены нормативные документы: «ГСИ. Проверка квалификации испытательных (измерительных) лабораторий, осуществляющих

испытания веществ, материалов и объектов окружающей среды (по составу и физико – химическим свойствам), посредством межлабораторных сравнительных испытаний»; «Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки»; Рекомендации по метрологии «ГСИ. Требования к компетентности метрологических служб юридических лиц, аккредитуемых на проведение работ по аттестации методик (методов) измерений».

В качестве научно-методического центра по организации и проведению межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ) выполнены следующие работы:

Создана рабочая группа по МСИ при НТК Метр МГС (межгосударственного совета). В ее состав вошли специалисты пяти национальных органов стран-членов МГС (Российская Федерация, Азербайджанская Республика, Кыргызская Республика, Республика Казахстан, Республика Молдова, Украина). В Екатеринбурге 2 – 3 марта 2010 г. проведено первое заседание. Целями рабочей группы являются выработка единых подходов к организации и проведению проверок квалификации лабораторий в рамках МГС; объединение усилий национальных органов по разработке соответствующих межгосударственных документов и гармонизации действующих и вновь разрабатываемых документов стран-членов МГС с международными, а также между собой; подтверждение достоверности результатов измерений и обеспечение их взаимного признания на межгосударственном уровне на основе совместного планирования и реализации межгосударственных МСИ. Определена стратегия выбора приоритетных направлений реализации программ проверок квалификации лабораторий стран – членов СНГ, что позволит эффективно организовать МСИ на пространстве СНГ, в том числе на территории единого таможенного союза. По решению рабочей группы проведены межгосударственные МСИ проб воды среди 117 лабораторий стран-членов СНГ. Проведена экспертиза документов четырех организаций, претендующих на признание в качестве координаторов (организаций, ответственных за организацию МСИ и оценку их результатов), а также семи координаторов, претендующих на признание компетентности на новый срок (в связи с истечением срока действия свидетельства о признании) и расширение области деятельности. При участии специалистов Ростехрегулирования и ФГУП «УНИИМ» организовано и проведено заседание комиссии по признанию компетентности координаторов, на котором рассмотрены результаты экспертизы, проведенной ФГУП «УНИИМ», и соответствующие документы

заявителей. По результатам заседания комиссии признана компетентность четырех новых координаторов, подтверждена на новый срок компетентность шести координаторов, расширена компетентность одного координатора в дополнительной области. Проведен анализ результатов МСИ, полученных всеми координаторами МСИ в 2009г. Обобщение результатов МСИ подтвердило эффективную роль МСИ как важнейшего элемента системы оценки соответствия и обеспечения единства измерений, средства мониторинга уровня качества испытаний конкретных важнейших объектов анализа. Результаты МСИ позволяют произвести оценку корректности установления характеристик погрешности в НД на методы испытаний, создают возможность отработки технологий производства образцов для контроля с последующим созданием на их основе новых типов стандартных образцов. Сформирован (на основе предложений координаторов) и представлен на утверждение в Росстандарт сводный план проверок квалификации лабораторий страны на 2011 год.

В качестве координатора Всероссийских МСИ лаборатория 224 организовала проведение МСИ пищевой продукции, объектов окружающей среды, нефти и нефтепродуктов, биообъектов и др. более чем по 100 показателям состава и свойств с охватом более 400 лабораторий на территории РФ.

В целях метрологического обеспечения используемого аналитического оборудования проведены испытания 11 средств измерений (СИ) в целях утверждения их типа, осуществлена поверка 341 экземпляра СИ, применяемых в экологии, рациональном природопользовании; мониторинге окружающей среды; в области топлива и энергетики (поиск, добыча, переработка нефти и газа, трубопроводный транспорт нефти и газа).

В *Иркутском ГУ* прослежено изменение содержания основных терминов (воспроизводимость, правильность, точность, чувствительность) используемых в аналитической химии в течение последних 50 лет. Имеющие место частые изменения затрудняют преподавание метрологии студентам, и даже усвоение литературного материала опытными аналитиками. Выполненный литературный обзор частично устраняет указанный недостаток.

Предложено в нормативные документы (НД) по определению метрологических характеристик (МХ) методик количественного химического анализа и контролю (оперативному и статистическому) качества работы аналитических лабораторий ввести

классификацию систематических погрешностей (СП) на детерминированную постоянную (ДПС) и детерминированную случайную (ДСС) вместо существующей СП метода, СП лаборатории и лабораторной составляющей СП. Новая классификация СП и независимое определение оценок ДПС и ДСС упрощает поиск источника СП.

Критически рассмотрены приемы организации внутрилабораторного оперативного контроля (ВОК) стабильности МХ и последующего статистического контроля (ВСК) результатов ВОК, рекомендуемые в государственных и отраслевых НД. Указаны их преимущества и недостатки. Предложены статистические приемы для количественного варианта ВСК, которые позволяют независимо определить оценки ДПС и ДСС.

На кафедре физической и аналитической химии и кафедре безопасности жизнедеятельности Национального исследовательского инновационного Томского ПУ метрологически аттестованы и внесены в Государственный реестр методики

- «Грудное молоко. Инверсионно-вольтамперометрический метод измерения массовых концентраций элементов и витаминов»

- «Мука, хлеб и хлебобулочные изделия с добавками витаминно-минеральных смесей. Вольтамперометрический метод измерения массовой концентрации витамина В2».

2. Разработаны, метрологически аттестованы и прошли метрологическую экспертизу документы по новым методикам химического анализа:

1. Штаммы нормальных и опухолевых клеток. «Методика вольтамперометрического определения содержания элементов (цинка, кадмия, свинца, меди, железа и селена);

2. Зерно и продукты его переработки, корма, комбикорма, комбикормовое сырье и кормовые добавки. «Инверсионно-вольтамперометрическая методика определения содержания токсичных элементов (цинка, кадмия, свинца, меди)».

ВИМС. В соответствии с планами МПР России до 2020 г. планируются геолого-геофизическое изучение и опытная разработка месторождений железомарганцевых конкреций Тихого океана. До конца 2010 года в Международный орган по морскому дну направлена заявка на закрепление за Россией участка дна в Тихом океане, где планируется выполнить поисково-разведочные работы на кобальтомарганцевые корки (КМК). В этот же срок направлена заявка на участок в Атлантическом океане с ресурсами глубоководных полиметаллических сульфидов (ГПС), где до 2015 года планируется провести поисковые работы. В 2010г. проведены научно-

исследовательские работы по теме «Разработка проектов методических рекомендаций и требований к аналитическим и минералогическим исследованиям геологоразведочных работ на твердые полезные ископаемые Мирового океана (железомарганцевых конкреций, кобальтомарганцевых корок, глубоководных полиметаллических сульфидов) и создание стандартных образцов железомарганцевых конкреций, кобальтомарганцевых корок». Разработаны проекты методических рекомендаций: «Оценка качества аналитических и минералогических исследований вещественного состава железомарганцевых конкреций (ЖМК), кобальтоносных марганцевых корок (КМК) и глубоководных полиметаллических сульфидов (ГПС)»; «Требования к методам и методикам анализа при проведении лабораторных аналитических и минералогических исследований вещественного состава железомарганцевых конкреций (ЖМК), кобальтоносных марганцевых корок (КМК) и глубоководных полиметаллических сульфидов (ГПС)»; «Организация и технология выполнения пробоподготовительных работ при проведении аналитических исследований железомарганцевых конкреций (ЖМК), кобальтоносных марганцевых корок (КМК) и глубоководных полиметаллических сульфидов (ГПС)»; «Выбор рационального комплекса аналитических и минералогических методов при изучении вещественного состава железомарганцевых конкреций (ЖМК), кобальтоносных марганцевых корок (КМК) глубоководных полиметаллических сульфидов (ГПС) при проведении ГРР».

Накопленный в ВИМСе опыт минералогического изучения многокомпонентных тонкодисперсных минеральных систем, к числу которых относятся и руды Мирового океана, подтверждает вывод о том, что определение минерального состава железомарганцевых образований, полиминеральных сульфидных руд океана и свойств большинства слагающих их минералов представляет собой сложную методическую задачу. Это обусловлено высокой дисперсностью минеральных фаз, наличием среди них значительного количества структурно неупорядоченных и рентгеноаморфных минералов, минералов-эфимеров, устойчивых лишь в узком диапазоне термодинамических условий, соответствующих обстановке дна океана, или высокотемпературных гидротерм «черных курильщиков». При переходе в иные условия минералы преобразуются в новые фазы как на дневной поверхности, так и под воздействием тех или иных аппаратурных факторов в процессе подготовки препаратов к исследованию и их изучения. Высокая поверхностная активность дисперсных

минеральных систем обуславливает развитие в них сорбционных процессов, что затрудняет определение формы присутствия отдельных малых элементов в руде. Именно этим обусловлены специфические особенности подхода к методике изучения минерального состава данного вида сырья.

Проведена апробация и подготовка к утверждению проектов методических рекомендаций.

Разработка стандартных образцов состава

«ВИМС» разработал комплекты стандартных образцов элементного состава железомарганцевых конкреций и кобальтоносных марганцевых корок, которые могут быть использованы для аттестации методик анализа океанических руд и позволят обеспечивать необходимый уровень качества аналитических работ.

ФГУП УНИИМ осуществлен комплекс работ по созданию СО:

Разработаны два типа ГСО минерального состава воды природной, не имеющие аналогов в России. ГСО 9511-2009 аттестован на массовые концентрации фторид-, нитрат-, хлорид- и фосфат-ионов и химическое потребление кислорода. ГСО 9565-2010 аттестован на массовые концентрации фторид-, нитрат-, хлорид-, фосфат-ионов и перманганатную окисляемость. СО минерального состава предназначены для контроля показателей точности методик определения аттестованных компонентов в питьевых, природных и очищенных сточных водах, а также для аттестации методик определения.

Совместно с ФГУП «Российский научно-исследовательский центр чрезвычайных ситуаций» Федерального медико-биологического агентства (ФГУП «РосНИЦЧС» ФМБА России) разработаны четыре типа ГСО состава растворов изотопно-меченых полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в нонане. Основанием для разработки СО являлась Федеральная целевая программа «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009-2013 годы)». Аналогичные типы СО до настоящего времени в России не выпускались. Каждый СО аттестован на массовую концентрацию нескольких изотопно-меченых полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов. СО предназначены для определения полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в объектах окружающей среды, в биологических материалах, в пищевой, целлюлозно-бумажной и другой продукции методом хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением. Разработан ГСО состава раствора полихлорированных дибензо-п-диоксинов и

дibenзофуранов в нонане, аттестованный на массовые концентрации 17 нативных полихлорированных dibензо-п-диоксинов и dibензофуранов. СО предназначен для градуировки газожидкостных хроматографов и хромато-масс-спектрометров при определении полихлорированных dibензо-п-диоксинов и dibензофуранов в объектах окружающей среды, в биологических материалах, в пищевой, целлюлозно-бумажной и другой продукции.

Совместно с Федеральным государственным учреждением науки "Институт токсикологии" Федерального медико-биологического агентства (ФГУН ИТ ФМБА России) разработан ГСО состава крови, содержащей ртуть, не имеющий аналогов в России. Материал СО представляет собой лиофилизированную кровь животных, содержащую ртуть. При разведении материала, содержащегося в одном экземпляре СО, в 4 см³ бидистиллированной воды получают раствор с массовой концентрацией ртути, соответствующей аттестованному значению СО. СО предназначен для аттестации и контроля показателей точности методик определения ртути в крови человека и животных.

Совместно с Федеральным государственным учреждением науки «Научно-исследовательский центр токсикологии и гигиенической регламентации биопрепаратов» Федерального медико-биологического агентства (ФГУН НИЦ ТБП ФМБА России) разработан комплект ГСО состава растворов перхлората аммония. Разработка комплекта была выполнена в рамках реализуемой Федеральной целевой программы «Национальная система химической и биологической безопасности РФ (2009-2013)». Аттестуемой характеристикой СО комплекта является массовая концентрация перхлората аммония. Комплект состоит из трех типов СО с различными значениями аттестуемой характеристики и предназначен для градуировки средств измерений при определении перхлората аммония в объектах окружающей среды, а также для контроля показателей точности методик определения перхлората аммония в объектах окружающей среды, биопробах и пищевых продуктах.

ФГУП ВНИИМ им. Д.И. Менделеева. Разработаны методы и средства аттестации новых типов СО состава высшей точности оксигенатов для метрологического обеспечения контроля качества автомобильного бензина с кислородосодержащими добавками (спиртами, простыми эфирами). Комплекс работ включал разработку технологического регламента приготовления СО; изготовление пяти

экспериментальных типов СО состава оксигенатов (метил-*трет*-бутиловый эфир, этил-*трет*-бутиловый эфир, *трет*-Амил-метиловый эфир, метанол, 2-Метилпропан-2-ол, пропан-2-ол, этанол, бутан-2-ол, бутилацетат) в диапазоне концентраций от 0,2 до 15 % масс. и исследование их стабильности; разработку методик определения основного вещества и примесей в спиртах и эфирах, используемых при приготовлении СО состава раствора оксигенатов и методик определения оксигенатов при аттестации СО оксигенатов в гексане.

Разработан транспортируемый эталон единицы массовой концентрации частиц в аэродисперсных средах. Эталон основан на радиоизотопном методе измерения массовой концентрации аэрозольных частиц. Транспортируемый эталон предназначен для калибровки и поверки анализаторов аэрозолей (пылемеров) в стационарных постах контроля загрязнения атмосферы (бездемонтажные поверки) и на удаленных территориях Заказчика. Выставочный образец транспортируемого эталона удостоен золотой медали на выставке «Метрология 2010».

Разработаны национальные стандарты, проходящие в настоящее время процедуры согласования: **ГСИ**. Анализаторы паров этанола. Общие технические условия; **ГСИ**. Стандартные образцы состава поверочных газовых смесей. Общие метрологические и технические требования; **ГСИ**. Государственная поверочная для средств измерений содержания органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения; **ССБТ. СИЗОД**. Дыхательные аппараты с капюшоном и подачей сжатого воздуха. Требования, методы испытаний, маркировка; **ССБТ. СИЗОД**. Фильтры противоаэрозольные, противогазовые и комбинированные с соединительными шлангами, требования, испытания, маркировка; **ССБТ. СИЗОД**. Методы испытаний. Определение содержания диоксида углерода во вдыхаемом воздухе; **ССБТ. СИЗОД**. Светофильтры для электросварщиков с изменяющейся оптической плотностью; **ССБТ. СИЗОД**. Полумаска фильтрующая для защиты от аэрозолей.

5. В 2010 г. утверждено 160 новых типов Эталонных материалов ВНИИМ - СО состава и свойств веществ и материалов. 152 из них зарегистрированы в качестве ГСО.

6. В рамках НИР «Теоретические и экспериментальные исследования методов аттестации чистоты препаратов ДНК» решены следующие задачи:

- разработана структура и состав комплекса аппаратуры для

аттестации стандартных образцов растворов ДНК высшей точности;

➤ разработаны принципы построения поверочной схемы для метрологического обеспечения биоанализаторов;

➤ разработаны требования к метрологическим характеристикам рабочих эталонов для передачи единицы счетной концентрации ДНК.

Конечной целью выполнения НИР являлась разработка технологической и метрологической базы для изготовления экспериментальной партии ГСО ДНК для контроля пищевых продуктов на наличие в них генетически-модифицированных организмов.

Гиредмет. Основным достижением за отчетный период следует считать проведенное совместно с ИХВВ РАН, ИМЕТ РАН, ИПТМ РАН и МИСиС создание комплекта стандартных образцов высокочистых веществ и неорганических наноматериалов. Образцы охарактеризованы и аттестованы по суммарной химической чистоте с помощью рентгенофлуоресцентных, атомно-эмиссионных, атомно-абсорбционных, масс-спектральных методов анализа. С их помощью реализована метрологическая прослеживаемость к эталону, в качестве которого выступает химически чистое вещество как прообраз одного из элементов Периодической системы. Аттестация по химической чистоте дополнена исследованиями по содержанию газообразующих элементов, гранулометрическому составу и ряду других параметров. Стандартные образцы предназначены для поверки, калибровки, контроля правильности методов анализа неорганических нанообъектов.

В ИХВВ РАН проведен анализ межлабораторных и межметодных расхождений при аттестации состава твердых высокочистых наноматериалов и их высокочистых прекурсоров. Установлено, что в области концентраций $10^{-1} - 5 \cdot 10^{-6} \%$ происходит рост величины расхождений в соответствии с уравнением $y = 0,156 + 0,130LgC$. В области меньших концентраций зависимость от концентрации возрастает в соответствии с уравнением $y = -0,009 + 0,394LgC$. Причиной этого могут служить распределение примесей в твердых высокочистых веществах и несовершенство методик анализа в столь низкой области концентраций примесей. С учетом данных факторов и зависимостей были разработаны и аттестованы методики анализа W_2O_3 , Mo_2O_3 , ZnO , Zn методами ЛМС, ИСП-МС, ХАЭ, АЭС-ИСП и аттестованы стандартные образцы состава ZnO , Zn , Y_2O_3 , Al . для области концентраций $3 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-5} \%$ мас.

Хемометрика

Судя по отчетным материалам, исследования в рассматриваемой области в России ведут не менее 10 групп исследователей из разных городов (табл.1).

Таблица. Направления исследований в области применения хемометрики и других математических методов в химическом анализе (по присланным отчетам)

Лидеры	Организация	Город	Область исследований в 2010 г
Померанцев А.Л.	ИХФ РАН	Москва	Аналитический контроль технологических процессов с применением спектроскопии в ближней ИК-области, контроль подлинности лекарственных препаратов, разработка новых хемометрических алгоритмов
Эляшберг М.Е.	Advanced Chemistry Development	Москва	Выяснение структуры природных соединений с помощью экспертных систем, интерпретация двумерных спектров ЯМР
Кузнецов В.В.	РХТУ	Москва	Выбор оптимальной методики анализа с применением математической логики и теории нечетких множеств.
Вершинин В.И. Власова И.В.	ОмГУ	Омск	Спектрофотометрический анализ неразделенных смесей с применением хемометрических алгоритмов, проблема аддитивности сигналов, анализ лекарственных препаратов.
Васильева И.Е., Шабанова Е.В.	ИГХ СО РАН	Иркутск	Оптимизация методик пробоподготовки в спектроскопических и масс-спектрометрических методах анализа на основе теории принятия решений и методов прикладной статистики

			объектов нечисловой природы
Романенко С.В.	ТГПУ	Томск	Моделирование аналитических сигналов и математическая обработка регистрограмм с целью разделения аналитических сигналов в вольтамперометрии и других инструментальных методах
Муштакова С.П. Монахова Ю.В.	СГУ	Саратов	Применение хемометрических алгоритмов для автоматического разделения сигналов компонентов, декомпозиция спектров смесей как метод идентификации компонентов, их количественного определения и исследования равновесий в растворах
Панкратов А.Н.	СГУ	Саратов	Квантовохимические расчеты строение и свойств селенорганических соединений при их взаимодействии с углеводсвязывающими белками.
Калач А.В., Селеменев В.Ф., Подолова Е.А.	ВГУ, ВГТА и др. вузы	Воронеж	Разработка алгоритмов обработки данных в анализе газовых сред с помощью масс-чувствительного сенсора в проточном режиме (математическое обеспечение «электронного носа»). Разработка информационно-поисковой системы для экстракционно-инструментального определения фенолов.
Кучерявский С.В.	АГУ	Барнаул	Он-лайн мониторинг технологических процессов, исследование биообъектов с помощью гиперспектрального

			анализа изображений
--	--	--	---------------------

Далее приведены отредактированные и несколько сокращенные отчеты исследовательских групп, указанных в таблице.

В ИХФ РАН при участии кафедры аналитической химии МГУ продолжены исследования в области аналитического контроля процессов. Показано, что применение спектроскопии в ближней инфракрасной области позволяет проводить неинвазивные измерения концентраций реагентов в реальном времени, дает возможность моделирования кинетики высвобождения действующего вещества из микросфер, покрытых полимерной оболочкой. Проведен сравнительный анализ образцов дексаметазона (в жидкой форме) методами БИК спектроскопии, ГХ, ВЭЖХ-ДДМ-МС и электрофореза. Результаты показали, что чувствительность БИК-спектроскопии к обнаружению микропримесей сравнима с ВЭЖХ-ДДМ-МС и электрофорезом и превосходит ГХ.

На фирме «Advanced Chemistry Development» продолжены исследования в области спектроскопических методов (C^{13} и др.) установления структуры органических соединений с помощью экспертной системы CASE.

На кафедре АХ РХТУ им. Д.И.Менделеева разработана идеология принятия решений в аналитической химии на основе нечёткой конъюнктивной формулы и варианты ее применения. Разработаны алгоритмы выбора метода (методики) и выработки решения о соответствии образца стандарту. Универсальность нечетких алгоритмов позволяет легко адаптировать их к любым задачам выбора и принятия решений о соответствии качества образца стандарту, для чего нужно лишь добавить необходимую информацию в базу данных и определить соответствующие параметры-переменные.

На кафедре АХ Омского ГУ при участии Кубанского ГУ сделан обзор работ российских аналитиков, выполненных в 1991-2010 гг. с использованием хемометрических алгоритмов и посвященных качественному и количественному анализу различных объектов. Показано, что внимание аналитического сообщества к хемометрическим алгоритмам постепенно усиливается. Наибольшие достижения связаны с решением идентификационных и классификационных задач, построением и

использованием многомерных градуировок. Недостаточное внимание уделяется созданию новых и оптимизации известных хемометрических алгоритмов.

Продолжено изучение возможностей метода множественной линейной регрессии в спектрофотометрическом анализе неразделенных смесей. Предложен и теоретически обоснован новый способ вычисления регрессионных коэффициентов по спектрам модельных смесей из градуировочного набора. Оптимальный состав этого набора определяют, оценивая погрешности определения всех компонентов и используя аппарат матричного анализа. Способ, основанный на минимизации функционала случайных погрешностей, реализован в виде оригинальной компьютерной программы и экспериментально проверен в анализе многокомпонентных лекарственных и витаминных препаратов. При расчете регрессионных коэффициентов погрешности определения разных компонентов можно учитывать в одинаковой (обычный план формирования градуировочного набора) или в разной степени (специальный план). Во втором случае весовые коэффициенты для трудноопределяемых компонентов должны быть выше, чем для других компонентов смеси. Применение специальных планов позволяет достоверно снизить систематические погрешности определения компонентов (в некоторых случаях - в 5-10 раз).

Предложены и теоретически обоснованы три новых статистических алгоритма, позволяющие с заданной надежностью выявлять значимые отклонения от аддитивности при фиксированной длине волны. Правильность результатов проверена на системах с известным характером светопоглощения в УФ и средней ИК-области. В ходе анализа аддитивных смесей сдвиг полос поглощения вследствие суперпозиции эталонных спектров не мешает получать правильные результаты с применением хемометрических алгоритмов. Разработанные способы оценки отклонений от аддитивности (ОА) применены к исследованию систем с неизвестным характером светопоглощения. Показано, что растворы, содержащие смеси цис- и транс-изомеров енаминокетонов, обладают аддитивным светопоглощением в ИК и УФ-области. Напротив, взаимодействие смесей антиоксидантов фенольного типа с железом(III) и о-фенантролином (дипиридиллом) при недостаточно большом избытке реагента приводит к неаддитивному светопоглощению в видимой области спектра. Наиболее информативным (хотя и трудоемким) способом выявления ОА оказался способ, основанный на построении статистических моделей (линейных или нелинейных

регрессий) в ходе полного факторного эксперимента. С помощью таких моделей можно прогнозировать величину ОА с погрешностью порядка 10 % отн. Применение моделей позволило дать рекомендации для выбора оптимального способа расчета концентраций лекарственных препаратов и цис- транс-изомеров в их смесях, а также повысить точность оценки суммарного содержания антиоксидантов.

В ИГХ СО РАН с целью оптимизации аналитических процедур предложены алгоритмы формирования статистических оценок, описывающих качество отдельных стадий химической пробоподготовки. Предложены способы ранжирования и кластеризации этих оценок, а также индивидуальные ранговые критерии для сформированных статистических оценок каждой процедуры. Основой этих разработок служит теория принятия решений, а также методы прикладной статистики объектов нечисловой природы при использовании модификаций кластеризованной ранжировки. Разработанные хемометрические приёмы применены при выборе оптимальных способов пробоподготовки горных пород, рыхлых отложений, донных осадков, почв, минералов, кварца и кремния для таких инструментальных методов анализа, как атомно-абсорбционная (ААС), пламенная и дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия (ПАЭС и ДАЭС), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и спектрофотометрия (СПФ). Так, оптимизация условий кислотного разложения проб кварца и кремния в однокамерных автоклавах с резистивным нагревом позволила разработать методику определения 18 аналитов (Li, B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge и Zr) в кварцитах, кварце и различных сортах кремния методом ИСП-МС с пределами обнаружения 10-5-10-7 мас. %. За счёт снижения на 1-2 порядка пределов обнаружения удалось расширить диапазоны определяемых концентраций K, Na и Li методом ПАЭС и фосфора без предварительного экстракционного концентрирования методом СПФ.

На кафедре физической и аналитической химии, экологии и безопасности жизнедеятельности ТГПУ (национальный исследовательский Томский политехнический университет) предложен метод пошагового математического разделения перекрывающихся пиков (МПР) на регистрограммах, позволяющий выделять отдельный пик из сложного многокомпонентного профиля. На модельных сериях перекрывающихся пиков показано, что погрешность определения высоты «оцениваемого» пика после разделения методом МПР не превышает 10 % при $R_p < 1,5$.

Продemonстрировано разделение перекрывающихся ИВ-пиков ряда элементов. Проведено разделение методом МПР многокомпонентных сигналов, полученных при электроокислении бинарных осадков Pt–Vi с поверхности графитового электрода. Продemonстрировано применение МПР для обработки сигналов, получаемых в рентгенодифракционных методах.

Разработан апостериорный критерий (R_p), характеризующий степень влияния «мешающего» пика на «оцениваемый». С помощью модельных серий перекрывающихся пиков с вариацией параметров «мешающего» пика проведено сравнение R_p с критериями, известными из литературы. Показано, что критерий перекрывания R_p учитывает все основные параметры, влияющие на степень перекрывания (соотношение высот, разность положений парциальных пиков, их ширины, несимметричность и форму «мешающего» пика) в сравнении с другими критериями, которые либо не учитывают один из перечисленных факторов, либо дают некорректные результаты в некоторых случаях. Разработан априорный критерий (v_p), характеризующий степень влияния «мешающего» пика на «оцениваемый». Предложен алгоритм проведения прямой при расчете критерия v_p , позволяющий существенно расширить область его использования, по сравнению с другими критериями. Критерий применим в случае существования четырех точек перегиба на общем контуре даже при отсутствии точки минимума (долины).

На кафедре общей и неорганической химии Саратовского ГУ хемометрические алгоритмы автоматического разделения кривых (алгоритмы MILCA, SIMPLISMA, MCR-ALS) применены для спектроскопического изучения равновесий в растворе, что позволило выделять спектральные кривые компонентов исследуемой системы, идентифицировать существующие в растворе частицы, рассчитывать характеристики равновесий. Предложенный подход проиллюстрирован примерами, среди которых количественное описание кислотно-основного равновесия реагентов дифениламинового (ДФА) ряда, таутомерного (кетто-енольного) равновесия сложных органических молекул и реакций комплексообразования (системы железо – сульфосалициловая кислота, лантаноид – глицин – фторид ион). Погрешность спектро-хемометрического определения констант устойчивости комплексов, констант таутомерного равновесия и констант ионизации составляет ~ 5-10 % отн.

Проведено сравнение различных алгоритмов, реализующих метод независимых компонент (MILCA, SNICA, JADE, SIMPLISMA, RADICAL, FastICA) по точности выделения спектральных сигналов (УФ, ИК, флуоресценция) и определения их концентрации веществ в многокомпонентных смесях. Для оптимальной идентификации соединений по УФ спектрам многокомпонентных систем целесообразно использовать алгоритм MILCA, для разделения сигналов в инфракрасной области – алгоритм SNICA. Оценено влияние различных факторов (ширина спектральных полос, степень перекрывания спектров индивидуальных соединений, параметры регистрации спектров) на результаты декомпозиции.

Рассмотрены различные способы математической обработки сигналов для проведения «слепого» хемометрического анализа многокомпонентных систем при использовании метода независимых компонент. Оценить точность и саму возможность идентификации выделенных спектров возможно с помощью расчета коэффициентов подобия. При этом можно использовать как натурные образцы, так и спектры из базы данных.

Целесообразность применения сглаживающих фильтров для обработки спектров поглощения многокомпонентных систем зависит в первую очередь от спектральных характеристик индивидуальных веществ, входящих в их состав и природы регистрируемого сигнала. Процедура сглаживания наиболее эффективна для систем, соединения в которых характеризуются небольшими значениями полуширин полос поглощения. Системы, спектры компонентов в которой сильно перекрываются, также требуют проведения математической обработки перед декомпозицией. Это характерно для сигнала любой природы. При этом возможно уменьшить погрешность количественного анализа с 10 до 5 % отн.

На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ (с участием лаборатории микробиологии ИБФРМ РАН) с помощью методов квантовой химии и QSAR-моделирования выяснена роль пространственной и электронной структуры, гидрофобных свойств и концентрации селенорганических соединений при их взаимодействии с грибными метаболитами, углеводсвязывающими белками - внеклеточными лектинами высшего гриба шиитаке. Установлено, что молекулы 1,5-дифенил-3-селенпентандиона-1,5 (препарата ДАФС-25) и 1,5-ди(4-этоксифенил)-3-селенпентан-диона-1,5 существенно подобны по электронным и пространственным характеристикам.

На кафедре АХ Воронежского ГУ (при участии других Воронежских вузов) методы планирования и обработки многофакторных экспериментов использованы для разработки потенциометрических мультисенсорных систем с перекрестно чувствительными ПД-сенсорами и ИСЭ для количественного определения органических и неорганических ионов при их совместном присутствии. Разработаны алгоритмы многомерного анализа для моделей, учитывающих взаимное влияние ионных компонентов в исследуемых растворах, позволяющих существенно снизить ошибки определения компонентов в растворах лизина, тиамина, пиридоксина, никотиновой кислоты в присутствии катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Издано учебно-методическое пособие «Методы многомерного анализа».

Разработан прототип информационно-поисковой системы (ИПС) для экстракционно-инструментальных методов определения фенолов. ИПС позволяет проводить рейтинг экстракционных систем для пробоподготовки с учетом технико-эксплуатационных характеристик аналитического прибора и метода детектирования, причем учитываются не только физико-химические свойства растворителей, но и их стоимость, химическая и пожарная безопасность.

На кафедре физической и АХ Воронежской ГТА разработаны математические алгоритмы, компьютерная программа для накопления, обработки, интегрирования откликов масс-чувствительного сенсора в режиме реального времени при анализе газовых сред различного состава в проточном режиме детектирования.

В Алтайском ГУ создаются и апробируются методы он-лайн мониторинга фармацевтических процессов, а также быстрых алгоритмов многомерного анализа гиперспектральных изображений большого размера.

х х х

Направленные в НСАХ 10 отчетов по данному разделу весьма разнообразны по своему содержанию, но в основном соответствуют названию раздела. Сомнение вызывают лишь материалы кафедры аналитической химии Саратовского ГУ (А.Н.Панкратов). Квантовохимические расчеты строения и свойств молекул селеноорганических соединений, не использующихся в анализе и не определяемых в реальных объектах, вряд ли правильно считать исследованиями в области аналитической химии. Объем некоторых присланных отчетов слишком мал и не позволяет судить о значимости и оригинальности полученных результатов (группы

Померанцева, Эляшберга, Кучерявского). Это может быть связано с проблемой коммерческой тайны и охраной интеллектуальной собственности, о чем ранее составители отчетов не думали.

В основном, реферируемые отчеты связаны с применением математических методов для развития спектроскопических методов, в меньшей мере – электрохимических методов. В 2010 г не было прислано ни одного отчета по математическому обеспечению хроматографического анализа, масс-спектрометрии, рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа, что вызывает недоумение (публикации в этих областях весьма многочисленны). Недостаточное внимание уделяется созданию новых и оптимизации известных хемометрических алгоритмов, хотя такие работы есть (И.В.Власова, С.В.Романенко). Возможно, это связано с тем, что в этом году в НСАХ не прислали свои отчеты некоторые научные коллективы, которые – судя по их новым публикациям – продолжают активно работать в области математических аспектов химического анализа. Это группы Л.А.Грибова, И.Г.Зенкевича, Е.С.Бродского, И.С.Якимова, Р.З.Сафиевой.

Сопоставлять научную значимость результатов, полученных в 2010 г разными авторами, весьма сложно. Во всяком случае, ни один из присланных отчетов не содержит сенсационных и совершенно неожиданных научных результатов. Судя по содержанию отчетов и публикаций, большинство исследовательских групп, перечисленных в табл.1, продолжает работать в традиционных научных направлениях. Основные достижения в этих направлениях были получены авторами несколько лет назад (система CASE, метод интервального оценивания, декомпозиция спектров смесей и др.), а сейчас идет развитие и использование этих достижений. Новое направление исследований заметно лишь у группы омских исследователей (проблема неаддитивности светопоглощения). Все реферируемые работы выполнены на довольно высоком уровне – как в аспекте математической культуры, так и в аспекте аналитической химии. Нет оснований говорить о том, что российские исследователи отстают или, наоборот, опережают своих зарубежных коллег. Лучшие исследования российских аналитиков, связанные с математикой и хемометрикой, выполняются сегодня на том же уровне, что и лучшие зарубежные работы. Об этом говорит и хорошее развитие международных связей. Многие исследовательские группы включают

как российских, так и зарубежных специалистов, они совместно выполняют одни и те же проекты.

Следует признать, что объем отечественных исследований на стыке математики и аналитической химии остается явно недостаточным, растет очень медленно. Об этом говорят не отчеты ведущих специалистов, а соотношение числа отечественных и зарубежных публикаций в соответствующих журналах. Во многом это связано с недостаточной математической культурой молодых российских аналитиков, с нерешенными проблемами их профессиональной подготовки. Необходимы организационные меры (совершенствование подготовки аналитиков, популяризация достижений ведущих специалистов в области математизации химического анализа, проведение специальных школ и конференций).

Автоматизация анализа (общие решения)

В ИНХ СО РАН проведена модернизация автоматической титровальной установки Т-108 с переводом аналогового сигнала в цифровой, записью результатов и их обработкой на компьютере. Показана работоспособность модернизированной установки и возможность реализации на ней методики определения хлора и брома в растворах органических и координационных соединений, полученных после сжигания пробы по методу Шёнигера. Показано, что титрование с использованием различных индикаторных электродов (серебряного, сульфидсеребряного, бромидсеребряного) приводит к одинаковым результатам анализа.

Другие общие вопросы

На кафедре АХ Химфака МГУ установлена способность титана(IV), включенного в матрицу кремний-титановых золь-гель материалов, к комплексообразованию с пероксидом водорода. Исследованы кинетика и термодинамика гетерогенных реакций и определены условия использования материалов для определения пероксида водорода.

На кафедре общей и неорганической химии Саратовского ГУ изучена ассоциация некоторых органических растворителей (ряда одноатомных алифатических спиртов, ацетонитрила) в тетрахлорметане и в смесях с водой в области 800-1100 нм спектроскопическим методом в сочетании с методами автотомельного разделения кривых (алгоритмы MILCA, MCR-ALS) и квантовой химии. Декомпозиция спектральных кривых направлена на определения числа, состава, размера и

устойчивости ассоциатов в диапазоне концентраций 0-100 мас.%. Спиртовые ассоциаты представляют собой циклические (в случае метилового и этилового спиртов) или линейные (в случае остальных) структуры, состоящие из 3-4 молекул. Во всех водно – спиртовых смесях концентрационный максимум приходится на соотношение вода-спирт, равное 1:1, а второй ассоциат в смесях, содержащих этиловый, пропиловый, изопрпиловый и третичный бутиловый спирты, имеет состав 1:3. Структура гомомолекулярных комплексов ацетонитрила представляет собой ассоциат из двух или трех молекул. Водно-ацетонитрильные комплексы имеют состав 1:1, где неподелённая пара электронов атома азота цианидной группы водородной связью соединена с атомом водорода воды, или 1:2, где уже два атома азота от двух цианогрупп присоединяются соответственно к двум атомам водорода молекулы воды. Проведенный квантово-химический расчет предположительно существующих в растворах частиц подтверждает сделанные выводы о структуре одноатомных спиртов, ацетонитрила, воды и их бинарных смесей.

Полученные данные использованы для объяснения закономерностей растворимости иода в водно-спиртовых смесях. Результаты исследования также объясняют некоторые аномалии при использовании водно-ацетонитрильных растворов в обращенно-фазовой хроматографии.

На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ разработаны подходы к тест-идентификации групп основных и кислотных альфа-аминокислот, а также отдельных их представителей в разделенных и неразделенных смесях, основанные на различии прототропных, комплексообразующих свойств и поведении в наноструктурированных средах. Получены физико-химические характеристики (электропроводность, коэффициент преломления, рН) пяти типов смешанных водных растворов бинарных альфа-аминокислот в широком интервале концентраций и проведен двухфакторный дисперсионный анализ полученных величин. Статистически подтверждено, что в смешанных растворах аминокислот имеет место протонный перенос от цвиттерионной формы кислот Бренстеда к цвиттерионной форме оснований Бренстеда, что приводит к изменению знака заряда ионизированных форм. Этот процесс следует учитывать при разделении смесей аминокислот.

Методом теории функционала плотности изучено образование водородносвязанных комплексов *L*-цистеина с селенистой и селеновой кислотами. В

случае обеих селенсодержащих кислот преимущественно возникают комплексы по карбоксильной группе цистеина, при этом энтальпия образования составляет от -19 до -21 ккал/моль, а свободная энергия от -6 до -9 ккал/моль. Первоначальный акт взаимодействия в системе гидроксилсодержащее соединение селена - α -аминокислота, включающий взаимную ориентацию молекул реагентов и образование межмолекулярных водородных связей, служит предпосылкой того, что тиольная группа оказывается способной принимать участие в последующих стадиях (включающих более глубокие химические превращения) биологически значимых реакций.

Совместно с лабораторией микробиологии ИБФРМ РАН изучено протекание процесса продукции лектина в культуральной жидкости базидиомицета *Lentinula edodes* в условиях глубинного культивирования. Из глубинной культуры *Lentinula edodes* выделены и очищены до состояния гомогенности два внеклеточных лектина. Исследованы их состав и физико-химические свойства.

Научно-организационная деятельность совета

Всероссийские конференции в 2010 г.

26 – 30 апреля 2010 г., пансионат «Клязьма»: *Съезд аналитиков России* (РАН, НСАХ, ААЦ «Аналитика», ИОНХ, ГЕОХИ, ЗАО НТЦ «БиАСеп», ЗАО «МВК»), в рамках которой прошла **34-я Годичная сессия Научного совета РАН по аналитической химии**. Мероприятие проводилось параллельно 8-й международной выставке «Аналитика Экспо 2010» в МВЦ Крокус-Экспо, с посещением выставки.

28 апреля 2010 г., Москва, МВЦ «Крокус-Экспо»: Семинар *«Тенденции развития аналитического приборостроения»* (Комиссия по аналитическим приборам НСАХ РАН, Московский семинар по аналитической химии).

20 – 24 сентября 2010 г., Воронеж: IV Международная конференция *«Экстракция органических соединений» ЭОС-2010* (РАН, НСАХ, НСНХ, ГЕОХИ РАН, ИОНХ РАН, ФА по образованию, Воронежское областное правление РХО им. Д.И. Менделеева,

Международный центр образовательных и культурных программ Чикаго, США, Администрация Воронежской области, Воронежский ГУ, Воронежская ГТА)

26 сентября – 1 октября 2010 г., Туапсе: Всероссийская конференция «*Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез*» (РАН, НСАХ, МГУ им. М.В. Ломоносова, Кубанский ГУ, ЗАО НТЦ «БиАСеп»).

4 – 8 октября 2010 г., Новосибирск: *XIX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов и Молодежная школа-конференция «Физико-химические методы исследования комплексов благородных металлов»* (РАН, НСНХ, НСАХ, НСНОХТ, ИОНХ, ИНХ СО РАН, ИК СО РАН, МГАТХТ, Новосибирский ГУ, РХО им. Д.И. Менделеева)

ОТЧЕТЫ О КОНФЕРЕНЦИЯХ

Съезд аналитиков России

26–30 апреля 2010 г. в пансионате «Клязьма» (Подмосковье) состоялся Съезд аналитиков России. Впервые за последние годы собрались вместе исследователи, аналитики-практики, преподаватели, приборостроители, сотрудники государственных служб и работники сервисных организаций. Программа включала научную конференцию «Аналитическая химия – новые методы и возможности», школу молодых ученых, годовое собрание Научного совета РАН по аналитической химии (НСАХ РАН), годовое собрание Ассоциации аналитических центров «Аналитика» (ААЦ «Аналитика»), круглые столы, посещение выставки «АналитикаЭкспо-2010». Участникам съезда представилась уникальная возможность получить представление о состоянии и перспективах развития аналитической химии в России. Посещение выставки «АналитикаЭкспо-2010» в выставочном центре «Крокус-Экспо» было совмещено с возможностью участия в двух семинарах: "Основные тенденции развития современных аналитических приборов" и семинара по вопросам оценки качества продукции и аккредитации лабораторий.

Организаторами съезда были НСАХ РАН, ААЦ «Аналитика», ГЕОХИ РАН, ИОНХ РАН, ЗАО НТЦ «БиАСеп», ЗАО МВК. Съезд прошел при финансовой поддержке Российской академии наук и РФФИ. В работе съезда приняли участие около 470 человек

из 76 городов России, в том числе в работе Школы молодых ученых участвовало 127 молодых ученых из 24 городов. Научная программа съезда состояла из 13 пленарных лекций и 37 устных докладов, представленных на 8 секциях и двух стендовых сессий, на которых было представлено около 230 докладов.

Особенностью научной программы стало то, что в качестве пленарных докладчиков выступали главным образом представители смежных областей, для которых аналитическая химия, химический анализ – не цель, а важное средство получения ключевой информации в соответствующей предметной области. Докладчики (М.В. Герасимов - «Анализ космических объектов», Г.Н. Аношин - «Применение и развитие аналитических методов в геологии и геохимии», Н.Б. Эпштейн - «Состояние и задачи анализа лекарственных препаратов», В.М. Меньшиков - «Химический анализ в медицине», Л.Г. Нехамкина - «Задачи, проблемы и тенденции развития контроля качества нефти и нефтепродуктов», Г.М. - Родченков «Методологические аспекты обнаружения допинговых препаратов методами хромато-масс-спектрометрии», А.Л. Померанцев - «Аналитический контроль процессов») показали где, для чего и как используется химический анализ в их сферах деятельности, а главное – какие актуальные задачи надо решать аналитикам в этих областях. Методы аналитической химии были представлены лекциями А.Т. Лебедева («Прогресс масс-спектрометрии»), Б.Б. Дзантиева («Биосенсоры – состояние и перспективы»), Н.М. Сергеева («Новые возможности ЯМР-спектрометрии»), С.Н. Штыкова («Состояние и тенденции развития наноаналитики») и Л.А. Грибова «Теоретическая физика – аналитике»). Программа включала встречу молодых участников съезда с академиком Ю.А. Золотовым, концерт Александра Городницкого и другие мероприятия.

Особо следует остановиться на стендовой сессии для молодых ученых (представлено 116 докладов), вызвавшей большой интерес. Проведен конкурс на лучший стендовый доклад среди молодых ученых. Победителями конкурса стали Г.К. Зиятдинова (Казань)- первая премия; Г.В.Пашкова (Иркутск) и Д.В.Ярошенко (Петербург) - вторая премия; А.Глазырина (Екатеринбург), С.С.Шibaев (Москва) и Е.Ю.Савонина (Москва) - третья премия.

Во вступительном слове председатель оргкомитета академик Ю.А. Золотов отметил усиление роли химического анализа и аналитического контроля в жизни общества, что связано, в частности, с улучшением качества жизни. «Необходимы

свежие методические решения, современные приборы, стандартные образцы, реактивы, современная научно-техническая документация. В то же время вклад российской аналитической химии в мировую аналитическую химию в последние 20 лет уменьшился, немногие работы российских авторов входят в число общепризнанных в мире, несмотря на то, что в свое время в стране был накоплен, по-видимому, наиболее богатый методический опыт по анализу минерального сырья, высокочистых веществ, по аналитической химии платиновых металлов. «Журнал аналитической химии» будет готовить специальный выпуск, состоящий из обзоров, отражающих достижения российской аналитической химии за эти 20 лет». Сопредседатель оргкомитета член-корреспондент РАН Ю.А. Карпов остановился на проблемах организации аналитических служб в России, отметив предпосылки для получения правильных и стабильных результатов аналитического контроля. Среди них четкая постановка задачи и требований к анализу, наличие необходимой инфраструктуры, аналитических приборов, методик анализа, средств и методов метрологического обеспечения, аккредитация аналитических лабораторий и специалистов и многое другое.

Проведены три круглых стола: по преподаванию аналитической химии (организован НСАХ РАН), «Золотой клуб. Проблемы аналитического контроля драгоценных металлов» и «Применение информационных технологий при аккредитации лабораторий» (организованы ААЦ «Аналитика»).

В рамках съезда прошли 34-ая Годичная сессия НСАХ РАН и Годичное собрание ААЦ «Аналитика». На Годичной сессии НСАХ были представлены отчеты о научных достижениях в области аналитической химии (д.х.н. В.Н. Майстренко) и отчет о научно-организационной работе совета в 2009 г. и перспективном плане (к.х.н. И.Н. Киселева). Программа сессии включала также встречу с заместителем руководителя Федерального агентства по науке и образованию членом-корреспондентом РАН А.В. Клименко, который рассказал о программах поддержки науки по линии Министерства образования и науки и ответил на многочисленные вопросы.

На Годичном собрании ААЦ «Аналитика» были представлены отчетные доклады вице-президента (В.В.Помазанов) и исполнительного директора ААЦ «Аналитика» (И.В.Болдырев). Отмечены проблемы, мешающие работе, в том числе и неопределенность с созданием национального органа по аккредитации. Заслушаны выступления номинантов на премию лучшей лаборатории года- «Серебряный моль».

Премия 2009 года вручена испытательному аналитическому центру ЗАО «Институт стандартных образцов» (руководитель центра С.Ф. Федорова).

Съезд показал, что в России широким фронтом ведутся работы по многим направлениям аналитической химии. Среди успехов можно отметить развитие спектральных методов анализа, в частности, диодной лазерной спектроскопии (ДЛС) (А.И. Надеждинский, Институт общей физики РАН). На основе ДЛС создан ряд высокоточных систем для скрининговой медицинской диагностики, для анализа воздуха (в том числе для обнаружения HF), для определения примесей H_2O , NH_3 , H_2S , CO_2 в гидридах AsH_3 , PH_3 , GeH_3 в процессе их ректификационной очистки, впервые реализовано дистанционное – более 100 м – детектирование взрывчатых веществ по продуктам их вещественного распада. Можно отметить также успешное решение проблемы получения достоверных данных о содержании и распределении платиновых металлов в углеродсодержащих породах и материалах (В.Н. Митькин, ИНХ СО РАН). Разрабатываются новые методы анализа: катодная электрохемилюминесценция (В.В. Ягов, ГЕОХИ РАН), окситермография (Б.К. Зуев, ГЕОХИ РАН), лазерно-индуцированная десорбция/ионизация с поверхности (А.А. Гречников, ГЕОХИ РАН), создан лазерный времяпролетный масс-спектрометр для определения газообразующих примесей (А.А. Ганеев СПбГУ, И.Д. Ковалев, ИХВВ РАН, А.А. Сысоев, МИФИ). Разработаны и аттестованы новые методики анализа, представлено много работ по созданию и применению биосенсоров для решения аналитических задач.

Большое число работ, представленных на съезде, поддержаны грантами различных организаций: РФФИ (61 работа), Президиума РАН, Президиума СО РАН, Президиума Уро РАН, Федерального агентства РФ по образованию, Федерального агентства РФ по науке и инновациям, Всемирным агентством по охране окружающей среды Канады, а также грантами Президента РФ (поддержка ведущих научных школ и молодых ученых) и др. Техническая обеспеченность исследований по аналитической химии остается недостаточной; в первую очередь это относится к большому числу периферийных вузов и некоторым государственным контрольным службам.

Вклад российских аналитиков в мировую аналитическую химию за последние 20 лет, как уже отмечалось, уменьшился, что выражается, в частности, падением числа публикаций в престижных журналах. В этой связи едва ли нужно поддерживать издание

многочисленных ведомственных и региональных научных изданий, которые не попадают даже в список ВАК, не говоря уже о мировом информационном потоке.

Выступающие на закрытии съезда отмечали, что это мероприятие явилось очень полезным для российских аналитиков и практику проведения таких форумов целесообразно продолжить на регулярной основе, с частотой один раз в два-три года.

Материалы Съезда (тезисы, программа, фотографии и др.) размещены на сайте НСАХ РАН: <http://www.wssanalytchem.org/car2010>

Ю.А.Золотов, В.П.Колотов

Семинар «Тенденции развития аналитического приборостроения» (МВЦ «Крокус-Экспо»)

В рамках Съезда аналитиков России 28.05.10 г. проведен семинар «Тенденции развития аналитического приборостроения», в организации которого участвовали Комиссия по аналитическим приборам НСАХ РАН и Московский семинар по аналитической химии. Во вступительном слове Г.И. Цизин обозначил основные тенденции развития аналитических приборов: высокая степень автоматизации оборудования; миниатюризация приборов, как в классических направлениях (рентгенофлуоресцентные, электрохимические и др.), так и при создании приборов новых типов; гибридизация нескольких типов оборудования в рамках одного комплекса; приборы, созданные по блочно-модульному принципу.

М.Н.Филиппов (ИОНХ РАН) рассмотрел имеющееся на рынке оборудование для рентгеноспектрального анализа, уделив внимание связи технических характеристик приборов с метрологическими характеристиками анализа. Были охарактеризованы малогабаритные переносные приборы для экспресс-анализа, лабораторные приборы для прецизионного анализа твердых и жидких проб, новые разработки для проведения локального РФА (с капиллярной оптикой и с использованием линз), использующие эффект полного внешнего отражения, различные версии оборудования для рентгеноспектрального микроанализа. А.И. Надеждинский (ИОФ РАН) ознакомил слушателей с перспективами развития диодной лазерной спектроскопии. Представлены новые разработки: измеритель изотопного состава UF₆ для МАГАТЭ; высокоточный измеритель состава газовых смесей; комплекс приборов для контроля примесей в процессе получения высокочистых гидридов; аппаратура для неконтактного детектирования взрывчатых веществ; лабораторный прототип анализатора состава

атмосферы; прототип прибора для скрининговой медицинской диагностики. А.К. Буряк (ИФХЭ РАН) рассказал о современных приборах для жидкостной хроматографии, которые делятся на три большие группы: уникальные, для исследовательских задач; стандартные для рутинных анализов; препаративные или промышленные. К уникальному оборудованию относятся нанохроматографы и хроматографы на микрочипах. Нанохроматография (поток элюента со скоростью 1 – 10 нл/мин.; специальный насос и повышенная чувствительность детектора) позволяет применять ВЭЖХ на микрочипах в медицине и протеомике. Производство ионных источников химической ионизации при атмосферном давлении и электрораспыления позволяет использовать в качестве детектора жидкостного хроматографа магнитные, квадрупольные, ион-циклотронные и «орбитрэп» масс-спектрометры. Появляются приборы ЯМР, состыкованные с жидкостным хроматографом в режиме онлайн. Наметилась важная тенденция – комплексное использование хроматографической и спектральной информации. Отмечены достоинства отечественного жидкостного хроматографа «Миллихром А-02», состыкованного с времяпролётным масс-спектрометром. А.А. Карякин (МГУ) обсудил достоинства современного электроанализа: низкая стоимость, универсальность оборудования, высокая чувствительность, широкий диапазон определяемых содержаний аналита, независимость от мутности и окраски, возможность миниатюризации и непрерывного мониторингования. Рассмотрены универсальные электрохимические станции; миниатюрные потенциостаты с широким набором функций и электрохимических методов. В качестве лидера коммерциализации представлены персональные измерители уровня глюкозы в крови. Показаны тенденции развития микроэлектродов с улучшенными аналитическими характеристиками. Обсуждены планарные сенсоры, изготавливаемые по методу трафаретной печати. Автором представлены биосенсоры на основе Берлинской лазури, превосходящие по аналитическим характеристикам известные аналоги, приведены примеры анализа крови и пота человека с использованием этих биосенсоров. Анонсирован спецвыпуск журнала *Electroanalysis*.

Э.М. Седых

IV Международная конференция по экстракции органических соединений

В Воронеже 20-24 сентября 2010 г. на базе Воронежской государственной технологической академии прошла IV Международная конференция по экстракции

органических соединений. Научная программа включала ежедневные пленарные заседания (по два доклада) и работу нескольких секций с устными сообщениями, 22 и 23 сентября состоялись также стендовые секции. В докладах обобщены результаты фундаментальных и прикладных исследований по экстракции органических соединений; представлены новые идеи и проекты; обсуждены тенденции развития методов межфазного распределения.

Значительное место было уделено теории экстракции, новым экстракционным системам, моделированию экстракционных процессов. Представлены результаты новых исследований и практических разработок в области экстракционной хроматографии и твердофазной экстракции, обсуждены направления работ с газовой фазой, по субкритической и сверхкритической флюидной экстракции. Сделаны доклады по применению экстракции в органическом анализе, экоаналитике, фундаментальной медицине и фармации, химической, нефтехимической промышленности и биотехнологии. Обсуждены рекомендации в области экстрагирования в системах твердая фаза – жидкость, твердая фаза – газ. Участники конференции проявили большой интерес к исследованиям по применению экстрагентов в жидкостной и газовой хроматографии, новым методом концентрирования, разделения органических соединений с применением экстракции. Отметим весьма удачные разработки по созданию новых приборов и экстракционных технологий. Результаты многих доложенных исследований получили отклик в странах ближнего и дальнего зарубежья.

В пленарных докладах обобщены достижения в области экстракции ученых Воронежа (Суханов П.Т., Коренман Я.И.), доложены результаты многолетних исследований в области межфазного распределения мышьякорганических соединений (L. Rajaković, Сербия), обсуждены новые направления в применении жидких наноструктурированных сред для извлечения различных веществ (Юртов Е.В.). Результаты исследований наноструктур с применением дифракции быстрых электронов и просвечивающей электронной микроскопии доложены Иевлевым В.М., системы водная среда – CO₂ получили интересную интерпретацию в докладе Чекмарева А.М. Вопросы теории и практики экстракции органических соединений водорастворимыми полимерами доложены Шкиневым В.М. и Мокшиной Н.Я., моделированию экстракции в сверхкритических условиях посвящен доклад D. Skala (Сербия). Чернова Р.К.

обобщила результаты многолетних исследований мицеллярной экстракция гидрофобных аналитических форм.

Применение экстракции органических соединений для решения технологических задач, связанных, в частности, с переработкой древесины, обсуждены в докладе Тарабанько В.Е. (Красноярск). Актуальным проблемам анализа пищевых продуктов и определения диоксинов с применением жидкостной и твердофазной экстракции посвящен доклад Чмиля В.Д. (Киев).

В секции 1 («Теория и моделирование экстракционных процессов») выступили ученые из Москвы, Киева, Курска, Львова, Новомосковска, Самары, Саратова, Воронежа, Екатеринбурга, Уфы, Волгограда, Минска, Черногловки, Одессы. Обсуждены количественные зависимости структура – свойство двухфазных и ультрамикрогетерогенных экстракционных систем, закономерности распределения монокарбоновых кислот, антибиотиков, метил- α -алкилакрилатов. Приведены результаты моделирования межфазного переходного слоя, оценки погрешности экспериментальных данных. Новым экстрагентам и экстракционным системам (секция 2), в том числе с применением нано- и субмолекулярных технологий, посвящены доклады Кизима Н.Ф., Черновой Р.К., Запорожского А.А., Темерева С.В., Якшина В.В., Комарова Б.А., Нифталиева С.И., S. Petrovic. В секции 3 с докладами по экстракционной хроматографии, твердофазной экстракции и экстракции в системах с газовой фазой выступили специалисты из Москвы, Киева, Минска, Обнинска, Омска, Воронежа. Межфазное распределение в системах с органическими лигандами обсуждено в секции 4. Доклады представили сотрудники академических центров России (Москва, Санкт-Петербург, Пермь, Иваново, Екатеринбург), Узбекистана, Азербайджана, а также университетов Польши, Сербии и Черногории.

Традиционно на конференциях по экстракции в Воронеже наиболее крупные секции посвящаются применению экстракции в аналитической химии органических соединений (секция 5) и экоаналитике (секция 6). Разработаны гибридные способы определения биологически активных соединений (антибиотики, антиоксиданты, витамины, нуклеиновые кислоты и аминокислоты, анестетики, гликозиды, сахара), фенолов и их метаболитов, подсластителей, ароматических углеводов, фталатов, синтетических красителей, хлоранилинов. Эти исследования, как правило, включают предварительное концентрирование и последующий фотометрический,

хроматографический, иммунохимический, электрохимический, окситермографический, масс-спектрометрический анализ концентратов. Объекты анализа – водные среды различного гинезиса, пищевые продукты, биологические жидкости, почвы, растения, морские гидробионты. В анализе применяются жидкостно-жидкостная, твердофазная, сверхкритическая флюидная экстракция. В этих секциях доклады представили Холькин А.И., Ревельский И.А., Коваленко В.В. (Москва), Карцова А.А., Москвин Л.Н. (Санкт-Петербург), Кучменко Т.А. (Воронеж), Рахманько Е.М. и Лещев С.М. (Минск), Шорманов В.К. (Курск), Ермолаева Т.Н. (Липецк), R. Mammadov (Турция), Платонов И.А. (Самара), Алтайулы С. (Казахстан), Бельтюкова С.В. (Одесса), Сергеев Г.М. (Нижний Новгород), Иванова Л.И. (Пятигорск), Соколова Л.И. (Владивосток), Насимов А.М. (Узбекистан) и другие.

Обширная программа 7 секции («Экстракция в химической и нефтехимической промышленности и биотехнологии. Оборудование и технологические процессы») включала вопросы экстракционных технологий пищевых и химических производств, решение конкретных задач выделения и концентрирования органических веществ из сырья растительного и животного происхождения, многокомпонентных биологических жидкостей. Основное внимание уделено применению безопасных экстракционных систем для решения экологических и технологических задач («зеленая экстракция»).

В дни работы конференции проведена выставка оборудования для пробоподготовки и анализа с участием нескольких крупных фирм. На пленарных заседаниях с краткими презентациями выступили представители ООО «Симас Интерлаб», ЗАО «Донау Лаб Москва», ООО «Си Си Эс Сервис» и компания «ShelTec AG Perkin Elmer» и другие.

По материалам конференции издан сборник докладов объемом 449 с. Подводя итоги работы, участники конференции отметили ее высокий научный и организационный уровень. В решении конференции отмечено, что тематика докладов отражала приоритетные направления в области экстракции органических соединений. Большая часть стендовых докладов отличалась информативностью и современным оформлением. Конференция соответствует уровню «международная»: доклады представлены и сделаны учеными Сербии, Черногории, Польши, Турции, большинства стран СНГ. По мнению участников конференции, целесообразно продолжить практику

проведения российских конференций по экстракции и международных конференций по экстракции органических соединений.

Я.И. Коренман, П.Т. Суханов

Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез»

Конференция прошла с 26 сентября по 1 октября 2010 г. в Туапсе (пансионат «Автотранспортник России». Организаторами были РАН, ИСХА, МГУ им. М.В. Ломоносова, Кубанский ГУ, ЗАО НТЦ «БиАСеп»). В конференции приняли участие 200 человек из России, Армении, Узбекистана, Молдова, США и Германии. Наиболее представительны из российских городов были представлены: Москва – 71 чел, Санкт-Петербург – 28 чел и Краснодар – 11 чел. Всего на конференции были представители 35 российских городов. По ведомственной принадлежности участников конференции можно разделить на следующие группы: университеты – 83 чел, академические институты – 34 чел, федеральные гос. предприятия и отраслевые институты – 37 чел, фирмы – 44 чел.

Научная программа конференции включала следующие секции: Современные тенденции развития хроматографии и хроматографического приборостроения; тенденции и подходы в методе капиллярного электрофореза и родственных методах; совершенствование электрокинетических методов анализа и их применение в анализе биологических объектов и контроле качества продукции; анализ биологических объектов хроматографическим методом; пробоподготовка в хроматографическом анализе; новые достижения фирм-производителей приборов для хроматографии и электрофореза; применение хроматографии в экологии; идентификация веществ, метрологическое обеспечение и хемометрика в хроматографии; достижения молодых ученых. Были проведены три круглых стола:

хроматографический анализ; хроматографический анализ биологических объектов; состояние российской и мировой жидкостной хроматографии.

Хроматографический метод анализа был впервые применён русским учёным-ботаником Михаилом Семеновичем Цветом в 1900 году. Он использовал колонку, заполненную карбонатом кальция для разделения пигментов растительного происхождения. Первое сообщение о разработке метода хроматографии было сделано

Цветом 30 декабря 1901 года на XI Съезде естествоиспытателей и врачей в Санкт-Петербурге. Первая печатная работа по хроматографии была опубликована в 1903 году, в журнале Труды Варшавского общества естествоиспытателей. В 1952 году Дж. Мартину и Р. Синджу была присуждена Нобелевская премия по химии за создание метода распределительной хроматографии. С середины 20 века и до наших дней хроматография интенсивно развивалась и стала одним из наиболее широко применяемых методов анализа. Хроматография широко применяется в лабораториях и в промышленности для качественного и количественного анализа многокомпонентных систем, контроля производства, особенно в связи с автоматизацией многих процессов, а также для препаративного (в т. ч. промышленного) выделения индивидуальных веществ (например, благородных металлов), разделения редких и рассеянных элементов.

Основными достоинствами хроматографического анализа являются экспрессность; высокая эффективность; возможность автоматизации и получение объективной информации; возможность сочетания с другими физико-химическими методами, широкий интервал определяемых концентраций; возможность осуществления качественного и количественного анализа; применение для контроля и автоматического регулирования технологических процессов. В настоящее время ВЭЖХ занимает ведущие позиции среди других методов хроматографии как по объему выпускаемой аппаратуры (более 40000 хроматографов в год на сумму более 2 млрд. долл.), так и по числу публикаций (5—6 тыс. публикаций в год).

Современная ВЭЖХ реализована в различных вариантах. Эти варианты позволяют разделять различные смеси молекул (включая смеси всех типов изомеров); макромолекулы синтетических и биополимеров (включая вирусы и молекулы с массами до нескольких миллионов); ионы и устойчивые радикалы. Велика роль ВЭЖХ и в таких жизненно важных областях науки и производства, как биология, биотехнология, пищевая промышленность, медицина, фармацевтика, судебно-медицинская экспертиза, контроль загрязнения окружающей среды и др. ВЭЖХ сыграла одну из основных ролей в расшифровке генома человека, в последние годы успешно решает задачи протеомики.

В российских аналитических лабораториях хроматография является основным аналитическим методом, поэтому первая всероссийская конференция по хроматографии и капиллярному электрофорезу вызвала большой интерес среди ученых и представителей аналитических лабораторий различных отраслей и регионов.

Решение конференции.

1. Считать опыт проведения конференции по данной тематике актуальным и успешным.
2. Определить периодичность проведения конференций по аналитической хроматографии и капиллярному электрофорезу один раз в три года.
3. Рекомендовать комиссии по хроматографии НСАХ совершенствовать систему подготовки кадров в области хроматографии, включающую организацию курсов и школ-конференций для молодых ученых.
4. Комиссии по хроматографии в течение месяца разослать всем участникам конференции и заинтересованным организациям рекомендации НСАХ по терминологии в аналитической химии.
5. Комиссии по хроматографии НСАХ в течение полугода подготовить рекомендации по терминологии в капиллярном электрофорезе.

XIX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов

4-8 октября 2010 года в Новосибирске состоялась XIX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Это уже пятая конференция в Новосибирске: предыдущие конференции состоялись в 1960 (V), 1969 (VIII), 1976 (X) и 1989 (XIV) годах.

Конференция организована под эгидой Научного совета РАН по неорганической химии, Научного совета РАН по аналитической химии, Научного совета РАН по химической технологии и была проведена Институтом неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН и Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

Конференция проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова», ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», группы компаний «Драгоценные металлы Урала» (ЗАО «Уральские инновационные технологии»), ЗАО «Найтек инструментс», ОАО «Уралэлектромедь», ФГУП НПК "СУПЕРМЕТАЛЛ", ООО «МИЛЛАБ Система».

Основными задачами конференции были обобщение результатов фундаментальных и прикладных исследований в области химии, аналитики и технологии платиновых металлов и золота; обсуждение новых идей и проектов, перспектив и общих тенденций развития платиновой отрасли.

Научная программа предусматривала следующие направления:

Секция 1. Химия соединений платиновых металлов и золота;

Секция 2. Аналитическая химия платиновых металлов и золота;

Секция 3. Технология переработки сырья и производство платиновых металлов и золота;

Секция 4. Применение платиновых металлов и золота в катализе и других областях, производство материалов и изделий на их основе.

Конференция собрала широкий круг специалистов, явилась крупным событием для «платинистов» России и стран СНГ. В конференции приняли участие более 200 специалистов из этих регионов.

Научная программа конференции предусматривала пленарные, устные (секционные) и стендовые доклады. Общее число представленных докладов - 276. По секциям доклады распределились следующим образом: **секция 1** - 101 доклад, в том числе 38 устных; **секция 2** - 72 доклада, в том числе 23 устных; **секция 3** - 68 докладов, в том числе 23 устных; **секция 4** - 35 докладов, в том числе 22 устных.

Конференция вызвала интерес среди ученых Украины (7 докладов), Узбекистана (9 докладов), Казахстана (7 докладов), Азербайджана. Россия была представлена специалистами из Москвы (50 докладов), Новосибирска (87 докладов), Красноярска (39 докладов), Екатеринбурга (22 доклада), Санкт-Петербурга, Перми, Уфы, Казани, Томска, Северска, Иркутска, Самары, Хабаровска, Благовещенска, Владивостока.

В работе конференции приняли участие представители академических и отраслевых институтов, вузов и предприятий. В конференции участвовали академик РАН В.Н. Пармон (ИК СО РАН), член-корреспонденты РАН А.И. Холькин (ИОНХ РАН), В.И. Бухтияров (ИК СО РАН) и Ю.А. Карпов (ОАО «Гиредмет»), 30 докторов наук, 50 кандидатов наук, 40 аспирантов. Следует отметить высокий интерес, проявленный промышленными предприятиями: генерального спонсора ОАО «Красцветмет им. В.Н. Гулидова» представлял начальник 19 цеха, к.т.н. С.Н. Мамонов; ОАО «ЕкЗОЦМ» - генеральный директор Ф.Г. Махмутов; ЗАО «Уралинтех» -

председатель совета директоров, управляющий группы компаний ДМУ к.т.н. С.В. Никифоров; ОАО «НПК Суперметалл» - генеральный директор, к.х.н. В.В. Васекин, ЗАО «Кыштымский медеэлектролитный завод» - главный технолог Ю.А. Макаров, ОАО «Уралэлектромедь» - главный технолог, к.т.н. С.А. Мастюгин.

В рамках конференции прошли круглые столы, на которых специалисты обсуждали интересующие их вопросы в области анализа, стандартных образцов состава веществ, технологии и химии благородных металлов, а также проблемы подготовки специалистов в области технологии платиновых металлов.

Было решено:

1. Отметить высокий научный уровень и практическую значимость докладов.
2. Считать положительным введение в программу конференции секции «Применение платиновых металлов и золота в катализе и других областях, производство материалов и изделий на их основе».
3. Рекомендовать в будущем рассмотреть вопрос об изменении названия конференции с учетом большого количества работ по химии, технологии и анализу золота и серебра.
4. Учесть в будущем пожелания участников конференции о выделении подсекции «Применение благородных металлов и их соединений в медицине».
5. Оргкомитет при поддержке участников конференции рекомендует провести следующую конференцию летом 2013 года в г. Красноярске на базе Сибирского федерального университета и ОАО «Красцветмет им. В.Н. Гулидова».
6. Для более широкого привлечения студентов, аспирантов и молодых сотрудников в платиновую тематику возобновить проведение регулярных школ по платиновым металлам.
7. Признать работу конференции хорошей и плодотворной. Участники отмечают высокий уровень организации и проведения форума и выражают благодарность ИНХ СО РАН и ИК СО РАН.

Семинары

Московский семинар по аналитической химии (6 заседаний);

Московский семинар «Аккредитация и обеспечение качества аналитических работ» (Ассоциация «Аналитика», 1 заседание);

Волжский городской семинар по аналитической химии (2 заседания);
Семинар – совещание «Система аккредитации аналитических лабораторий.
Стратегия развития».

Московский городской семинар по аналитической химии

16.02.10 состоялся семинар, посвящённый 100-летию крупнейшего учёного в области рентгеновской спектроскопии и рентгеноспектрального анализа, И.Б. Боровского (1909-1985 гг.). И.Б. Боровский начал трудовую деятельность в Ломоносовском институте геологических наук АН СССР (Ленинград), где занимался рентгеноспектральным анализом и рентгеновской спектроскопией. Он создал первую в стране рентгенохимическую лабораторию для анализа минералов и сырья. Им опубликована первая отечественная монография «Рентгеновский анализ» (ГОНТИ НКТП, Л.-М., 1939 г.). Работая впоследствии в Институте металлургии им. А.А. Байкова АН СССР, Боровский выполнил главные работы, принесшие ему и стране мировую известность: создание электронно-зондового микроанализа и первого электронно-зондового микроанализатора «РСАШ» (во Франции аналогичные работы проводили А. Гинье и Р. Кастен). Итогом развития метода стала монография «Локальные методы анализа металлов» (М.: Металлургия. 1973. Раздел 3. Рентгеновский микроанализ). Новый метод открыл возможность исследования диффузии, сегрегации и др. процессов в металлах и сплавах. Высоко оценен вклад И.Б. Боровского в теорию формирования дальней тонкой структуры края рентгеновского поглощения: созданы теоретические основы уникального метода структурного исследования вещества – EXAFS-спектроскопии (Extended X-ray Absorption Fine Structure), В 1986 г. вышел обзор «EXAFS-спектроскопия – новый метод структурных исследований» (Успехи физических наук. 1986. Т. 149, вып. 2). И.Б. Боровский развивал оригинальный метод анализа поверхности – спектроскопию потенциалов возбуждения, позволяющий определять элементный состав поверхности вещества. Пионерские работы И.Б. Боровского высоко оценены мировым научным сообществом: он был участником международных конференций, читал лекции в Сорбонне, Лондоне, Марокканском Университете, в университетах США. Заслуги И.Б. Боровского отмечены двумя орденами Трудового Красного Знамени, медалями, ему присвоено звание «Заслуженный деятель науки и техники РСФСР», новый минерал получил название «Боровскит».

Судьба научных достижений И.Б. Боровского удивительно счастливая. Сегодня электронно-зондовый микроанализ – один из наиболее распространённых методов исследований твёрдых тел, веществ и материалов.

С докладами на семинаре выступили его ученики (Р.П. Баринский, С.А. Дицман, Т.А. Куприянова) и коллеги (М.И. Филиппов, Е.М. Лукьянченко, А.А. Муханова), зачитаны воспоминания Ф.А. Гимельфарба.

Заседание семинара 23.03.10 г. посвящено терминологии, используемой в аналитической химии. Академик Ю.А. Золотов (МГУ) ознакомил слушателей с рекомендациями НСАХ РАН по употреблению широко используемых терминов: аналитическая химия, химический анализ, аналитический контроль, мониторинг, принцип анализа, метод анализа, методика анализа, анализ, измерение, аналитическая служба. Рекомендации утверждены решением Бюро совета от 14 января 2010г. и размещены на сайте совета:

http://www.wssanalytchem.org/ontology/Shared%20Documents/Материалы%20НСАХ%20РАН/Recom_Terminology_Nsakh.pdf. Ситуацию с метрологическими терминами в производственных аналитических лабораториях проанализировал Г.Р. Нежиховский (ВНИИМ им. Д.И. Менделеева). При демонстрации компетентности лаборатории руководствуются ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2006, который опирается на два терминологических документа: ИСО/МЭК 17000 «Оценка соответствия. Словарь и общие принципы» и Международный словарь по метрологии (VIM). В документах лаборатории с традиционными «определением» и «анализом» конкурируют «испытание» и «измерение», с «аналитическим контролем» - «оценка соответствия», с «градуировкой» - «калибровка» и т.д. При этом язык аналитической химии уступает позиции языкам, на которых говорят метрологи, специалисты в области качества и оценки соответствия. Этот процесс обусловлен особенностями национальной аккредитации и политики в области обеспечения единства измерений. Параллельный процесс – взаимообогащение терминосистем. В ГОСТ Р 52361-2005 в адаптированном виде представлен ряд заимствованных понятий. Последняя редакция VIM содержит ряд понятий, охватывающих измерения в химии и лабораторной медицине. Химический анализ, как особый вид деятельности, всё в большей степени воспринимается на рынке услуг как специфический вид измерений, а в перспективе – как один из методов оценки соответствия. И.В. Болдырев (ААЦ «Аналитика») рассказал о терминологии в области

«оценки соответствия» и проблемах её применения в РФ. Международный стандарт ИСО/МЭК 17000 «Оценка соответствия и общие принципы» трактует оценку соответствия как трёхстадийный процесс. Терминология оценки соответствия активно применяется как в технической литературе, так и в нормативных документах (Закон РФ «О техническом регулировании»). Поскольку законодательные акты обладают значительно большей инерционностью, чем техническая литература, терминология источников зачастую не соответствует друг другу. Это создаёт серьёзные трудности при толковании требований законодательных актов. В.И. Дворкин (ИНХС РАН) в своем выступлении обратил внимание присутствующих на то, что многие исследователи не владеют как современной терминологией в этой области, так и способами оценки метрологических характеристик разрабатываемых ими методик химического анализа. Использование устаревшей терминологии, некорректная оценка погрешностей затрудняют восприятие статей и отчётов, снижает их ценность. Для исправления существующего положения следует подготовить рекомендации по метрологическим аспектам научных исследований в аналитической химии, описывающих современную терминологию, выбор оцениваемых характеристик и способов их оценки в зависимости от конкретных ситуаций.

В рамках Съезда аналитиков России 28.05.10 г. проведен семинар «Основные тенденции развития современных аналитических приборов». Отчет об этом семинаре см. выше.

Семинар «Нанотехнология в аналитической химии» состоялся 25.05.10.

Во вступительном слове Ю.А. Золотов отметил важность данной тематики.

Штыков С.Н. (Саратовский ГУ) кратко рассмотрел содержание терминов и классификацию нанообъектов и нанотехнологий, применяемых в наноаналитике. Названы области применения жидких наносистем, наноматериалов и нанотехнологий в химическом анализе, рассмотрены проблемы анализа самих наноматериалов, выделены принципы и эффекты супрамолекулярной химии (использование самосборки и нанореакторов) и нанохимии (квантово-размерные ограничения, вызывающие эффекты поверхностного плазмонного резонанса, аномальной люминесценции и поверхностной энергии наночастиц), используемые в наноаналитике. Проведено сравнение особенностей жидких наносистем и наноматериалов, их места в решении проблем химического анализа. Перечислены примеры нанотехнологий, широко применяемые в

анализе. Показаны новые направления в наноаналитике, основанные на непосредственном 3D распознавании отдельных атомов и молекул на поверхности (сайт-специфическая, молекулярно-силовая спектроскопия, латеральная силовая микроскопия). Дано определение наноаналитики, как «раздела аналитической химии, развивающего принципы и методы в контроле нанотехнологий и исследования особых свойств вещества в наноразмерном состоянии». Дедков Ю.М. (Московский областной университет) показал перспективность применения углеродных нанотрубок (УНТ) в химическом анализе. Развивающейся сферой применения УНТ в анализе является изготовление электродов для определения биологических веществ. Рассмотрены сенсоры, в которых УНТ выступают в качестве молекулярных проводов для соединения с белками ДНК или антителами. УНТ обладают сорбционной способностью по отношению к широкому диапазону органических и неорганических веществ. Существуют широкие возможности направленного изменения сорбционных свойств УНТ путём их модификации. Показано, что УНТ могут использоваться для разработки новых стационарных фаз в газовой и жидкостной хроматографии; в качестве носителей в твердофазной экстракции, сорбционном концентрировании. В сообщении Аляри В.В. (МГУ) рассмотрены способы получения нанокомпозитов на основе пенополиуретана и наночастиц серебра (получение наночастиц в растворе с последующей их сорбцией на пенополиуретане или синтез наночастиц непосредственно в матрице пенополиуретана). Наночастицы серебра в матрице пенополиуретана сохраняют способность к поверхностному плазмонному резонансу. За счет окисления наночастиц, находящихся в матрице пенополиуретана, последний реагирует с различными окислителями. Изучено его взаимодействие с железом (III) и дихромат ионами. Методом спектроскопии диффузного отражения система использована для определения ионов железа и дихромата в растворе, а также аскорбиновой кислоты в четырех витаминных препаратах. Оленин А. Ю. (МГУ) представил метод определения ПАУ в воде, основанный на сенсibilизированной флуоресценции химически модифицированных наночастиц серебра в присутствии пирена. Наночастицы серебра содержат на своей поверхности адмицеллярный слой поверхностно-активных веществ, способный к концентрированию пирена из воды. Молекулы пирена, концентрируясь на поверхности наночастиц серебра, выступают в качестве доноров электронной энергии. Спектры излучения пирена и поглощения наночастиц серебра находятся в одной области и

пересекаются, что делает возможным безызлучательный перенос энергии возбуждения пирена на наночастицы серебра с последующим высвечиванием в более длинноволновой области. Интенсивность флуоресценции серебра является аналитическим сигналом пирена. Аналогичная картина наблюдается и для других ПАУ – нафталина, фенантрена, бензпирена, антрацена. Возможно групповое определение суммарного содержания ПАУ в водных объектах. В сообщении Ягова В.В. (ГЕОХИ РАН) рассмотрены возможности метода катодной электрохемилюминесценции (ЭХЛ) в анализе водных растворов. Катодные импульсы на электродах с оксидно-солевыми диэлектрическими нанопленками сопровождаются туннелированием «горячих» электронов, при этом возбуждается люминесценция веществ, присутствующих в растворе. Варьируя форму потенциала и состав раствора, удаётся обеспечить селективность катодной ЭХЛ. С помощью временной селекции можно использовать послесвечение арилкарбоксилатных комплексов тербия для определения пероксида водорода на уровне пикамолярных концентраций; свечение Sn(II) позволяет определять его субнаномолярные концентрации на фоне больших количеств Sn(IV). Перспективным представляется применение алюминиевого электрода для электрохемилюминесцентного детектирования оловоорганических и ртутьорганических соединений в ионной хроматографии.

Семинар «Микро- и нанофлюидные технологии в аналитической химии» состоялся 11.10.10г. и был посвящён одному из основных направлений развития аналитической химии – миниатюризация приборов и средств химического анализа в сочетании с интегрированием всех стадий анализа (пробоотбор, пробоподготовка, разделение, концентрирование, проведение аналитической реакции и измерение аналитического сигнала) в одном малом сверхкомпактном микрофлюидном устройстве. Данные устройства, часто называемые «микроаналитической системой» (micro-Total Analysis Systems, μ -TAS) или «лабораторией на чипе» (Lab-on-a-Chip), находят использование при решении задач аналитической химии, биохимии, синтетической химии и биотехнологии. Сочетание миниатюризации и их интегрирования в одном устройстве приводит к снижению объёма пробы (до 10^{-10} л), реагентов, растворителей и отходов (до 10^{-6} – 10^{-7} л) и времени анализа по сравнению с традиционными аналитическими приборами. Принципиальной особенностью микрочипов являются другие условия массопереноса, теплопереноса и разделения в микроканалах, что

позволяет разрабатывать уникальные аналитические приборы и методики. Вступительное слово сделал Проскурнин М.А. (МГУ). Доклад Такехиро Китамори (Takehiro Kitamori, Department of Applied Chemistry, School of Engineering, The University of Tokyo, Japan) «Micro and Extended-nano Fluidics and Analytical chemistry» (Микро- и скалированная нанофлюидика и аналитическая химия) посвящён последним достижениям в области микрофлюидных устройств в аналитической химии: развитию технологии производства микрофлюидных устройств; в частности, развитию технологии производства микрофлюидных чипов, специфики обработки поверхности микроканалов и микроустройств для достижения различных аналитических целей. Рассмотрены расширения возможностей микрофлюидных устройств (характеристические размеры каналов и блоков микросистем порядка единиц-десятков микрометров) на так называемую «нанофлюидику», в которых размеры систем на 1-2 порядка меньше. Рассмотрены возможности проведения хроматографического разделения и анализа в потоке в таких системах. Вторым докладчиком из Японии был Акихиде Хибара (Akihide Hibara, Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Japan) «Micro Analytical Systems and Thermal Lens Detection» (Микроаналитические системы и термолинзовое детектирование). Он показал, что использование микрочипов и родственных им технологий в аналитической практике (интегрированность, компактность, возможность использования современных достижений проточно-инжекционного анализа, капиллярного электрофореза, ВЭЖХ и т.п.) удачно сочетается с возможностями термооптической спектроскопии как детектора (чувствительность, локальность, скорость отклика). Обсуждены основные направления развития термолинзовой спектрометрии в микроаналитических системах (включая и совместные работы японских исследователей и учёных химфака МГУ). В варианте микрофлюидной реализации рассмотрены также другие методы аналитической химии (иммуноферментные методы, капиллярный электрофорез, проточно-инжекционный анализ, экстракционные процессы, ферментативный катализ); методы синтетической химии (реакции переноса через поверхность раздела жидкость-жидкость, влияние тепловых, электрических и магнитных полей на реакции в микроканалах, полимеризация в микрочипах); методы исследований в области биохимии клетки.

Семинар "Развитие атомно-абсорбционного метода анализа" с участием компании Аналитик Йена(Германия) состоялся 29.11.10. Представлено 9 докладов по разработке,

созданию и использованию принципиально новых атомно-абсорбционных спектрометров. В своем вступительном слове А.А. Пупышев (Уральский федеральный университет, Екатеринбург) выделил основные достижения в этой области за последние 10 лет. Это реализация быстрого последовательного элементного анализа при пламенной атомизации элементов; создание серийных атомно-абсорбционных приборов с источником непрерывного спектра; прямой анализ твёрдых проб; определение неметаллов (F, Cl, Br, I, N, S) по компонентам молекулярных полос. Перечислены и прокомментированы новые монографии, учебники и учебные пособия по атомно-абсорбционному анализу. Буршу Озман (Германия) представила немецкий концерн Аналитик Йена АГ, специализирующийся на разработке, производстве и продаже высокоточного измерительного оборудования для проведения различных видов анализа физико-химическими методами. Особое внимание уделено созданию принципиально новых атомно-абсорбционных приборов таких как: ContrAA с источником непрерывного спектра; ZEEnit с зеемановской коррекцией в модулированном магнитном поле. Пупышевым А.А. отмечены технические особенности, решенные при разработке этих приборов:

- создан источник спектра высокой интенсивности в диапазоне 190-850 нм;
- обеспечена разрешающая способность $R \sim 50000-100000$;
- разработан фотоэлектрический приемник высокой квантовой эффективности для регистрации спектрального диапазона вокруг аналитической линии с высоким пространственным разрешением;
- разработан способ непрерывного точного контроля и стабилизация длины волны и разрешающей способности спектрометра на уровне 10^{-15} м;
- обеспечена высокая производительность спектрометра при переходе на другую длину волны,
- решены задачи сбора и обработки больших массивов спектральных данных в трёхмерной системе координат "абсорбция-длина волны-время".

Показаны преимущества приборов ContrAA-300 при определении Pb, Fe, Zn в сложных растворах сернокислого натрия (Стрельцова С.В., ЦЗЛ ОАО "Рязцветмет"); а также при определении широкого круга элементов в решении экологических задач (Щербаков П.А., ИЛЦ Независимого Института Экспертизы). Коркешкин М.А. (ГК "Энерголаб") ознакомил слушателей с новой серией спектрометров ZEEnit с Зеемановской

коррекцией фона в модулированном магнитном поле. Появилась возможность варьировать величину магнитного поля (0,5-1,0 Тесла). Динамический режим позволяет получать спектры поглощения, используя двух и трёхполевой режим коррекции одновременно. При этом достигается высокая чувствительность определения и широкий динамический диапазон. Интерес вызвал доклад Буршу Озман "Метод SolidAA: прямой анализ твёрдых и органических проб". Приведена схема прибора AAS 5 solid с атомизатором поперечного нагрева, зеемановской коррекцией фона в модулированном магнитном поле серии ZEEnit и одновременной коррекцией фона серии ContrAA. Представлены примеры решения нестандартных аналитических задач. Рассмотрены способы подготовки проб к атомно абсорбционному анализу с использованием микроволнового разложения TOPwave (Юсупов Л.Р., ГК "Энерголаб"). Присутствовало 820 слушателей.

Э.М. Седых, Б.К. Зуев, П.А. Горкин

Волжский городской семинар по аналитической химии

Проведено два заседания. На одно из них с сообщением "Масс-спектрометрия и ее применение для контроля технологических процессов, анализа веществ и объектов окружающей среды" выступил Черняк Е.Я., канд. физ-мат. наук, доцент Рязанского ГУ им. С.А. Есенина, член Всероссийского масс-спектрометрического общества, директор ООО "Шибболет". В работе семинара приняли участие 42 человека, работники предприятий г. Волжского и г. Волгограда, сотрудники и студенты Волжского филиала МЭИ (ТУ) и Волгоградского государственного медицинского университета.

В декабре прошел второй семинар "Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, теоретические основы и возможности метода, аппаратное оформление". Докладчик - Г.Л. Бухбиндер, сотрудник компании "Intertech Corporation".

Курсы повышения квалификации

1-20 марта 2010 г., Иркутский ГУ: Курсы повышения квалификации по рентгенофлуоресцентному методу анализа и метрологии аналитической химии (140 часов); Число участников: 10

Февраль – март 2010г. (две недели), Иркутский ГУ: Курсы повышения квалификации «Организация контроля качества работы аналитической лаборатории» (72 часа)

Ответственная за мероприятия - Смагунова Антонина Никоновна, телефон: (3952)52-10-47, факс: (3952)42-59-35; E-mail: rfa@chem.isu.ru, smag@chem.isu.ru

Работа комиссий и отделений совета

Комиссия по преподаванию аналитической химии.

1. Проведен круглый стол и заседание Комиссии по основным проблемам высшего химического образования, связанным с переходом вузов на двухуровневую систему обучения (в рамках работы Съезда аналитиков России 2010 г. «Аналитическая химия – новые методы и возможности»).
2. По заказу Учебно-методического объединения университетов по химии созданы примерные образовательные программы и учебные планы дисциплины «Аналитическая химия» для бакалавров и специалистов; подготовлены программа дисциплины и учебные планы «Современные методы химического анализа» для магистров.
3. Продолжил работу интерактивный подсайт Комиссии на сайте НСАХ РАН. На нем размещаются основные документы, рекомендации, принятые Комиссией, программы и методические материалы общего и специальных курсов аналитической химии.

Комиссия по истории и методологии аналитической химии.

Издана книга «Химики-аналитики о себе и о своей науке», ред.-сост. Ю.А. Золотов, В.А. Шапошник. – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2011. – 320 с.

Опубликованы статьи по истории аналитической химии:

1. Золотов Ю.А. Д.И. Менделеев и аналитическая химия. ЖАХ, 2010, Т. 65, № 5. С. 451.
2. Будников Г.К. Армин Генрихович Стромберг. ЖАХ, 2010, Т. 65, №9. С. 995.
3. Мешкова С.Б. Николай Сергеевич Полуэктов (К 100-летию со дня рождения). ЖАХ, 2010, Т. 65, № 10. С. 1106.

4. Шелпакова И.Р., Шуваева О.В., Залетина М.М. Вспоминая Иосифа Гершовича Юделевича. ЖАХ, 2010, Т. 65, № 10. С. 1112.

Сдано в издательство «Наука» Е.М. Сенченковой собрание сочинений М.С. Цвета.

Комиссия по международным делам

Комиссия по международным делам продолжила научно-организационную деятельность, связанную с участием российских ученых в работе международных организаций химической направленности. 15-16 мая 2010 г. П.С. Федотов провел в Москве ежегодное собрание отделения «Химия и окружающая среда» Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК). На собрании в качестве гостей присутствовали и российские ученые, не являющиеся членами отделения. Т.А. Марютина приняла участие в ежегодном заседании отделения аналитической химии ИЮПАК (8-9 февраля, Авейро, Португалия). В.Б. Барановская представляла Научный совет по аналитической химии на Генеральной ассамблее ассоциации *Eurachem* (27-28 мая 2010 г., Копенгаген, Дания). В течение года членами комиссии предоставлялась информация о международных конференциях по аналитической химии для сайта совета.

Комиссией был рассмотрен вопрос о снижении представительства российских ученых на важнейших международных конгрессах и в редакционных коллегиях международных журналов. Высказано предложение отслеживать данные конгрессы и напоминать о них химикам-аналитикам, работающим в тематической области таких конгрессов. Особое внимание следует уделить держателям грантов, у которых есть принципиальная возможность осуществления поездок.

Россия выступила с предложением принять Генеральную ассамблею Еврахим – 2011 в Москве при поддержке НСАХ РАН, ААЦ «Аналитика» и Национального исследовательского технологического института «МИСиС». Предложение было поддержано членами Еврахим. Проведение Генеральной ассамблеи назначено на период с 25 по 27 мая 2011 г. в МИСиС. В рамках этого мероприятия организована конференция – семинар «Актуальные проблемы качества аналитических измерений» (23-24 мая, МИСиС)..

Комиссия по информационной поддержке совета

Комиссия по информационной поддержке совета предпринимала усилия в направлении создания онтологии аналитической химии (представление в общем виде иерархии понятий аналитической химии и связей между ними). Разработка онтологий для перехода к семантически значимому представлению информации является ведущим направлением развития информационных технологий вообще и особенно в предметных областях знаний, отличающихся терминологическим разнообразием и спецификой терминообразования. Разработан англо-русский тезаурус ключевых терминов по общим вопросам и метрологии аналитической химии. Впервые терминология из разных официальных документов (ISO, IUPAC и ГОСТ) интегрирована на семантической основе в общем электронном хранилище. Разработаны методы компиляции смыслового ядра тезауруса из множества источников. Создано программное обеспечение для анализа загруженных данных и построения иерархической структуры для различных источников терминологии. Анализ иерархии терминов позволяет выявить неточности терминологии и дать рекомендации по их устранению (например, необходимость уточнения дефиниций терминов). Термины разделены на ряд категорий (дескрипторы понятий, наборы синонимов различной близости, антонимы и др.). Разработанный тезаурус опубликован в Интернете: <http://www.wssanalytchem.org/ontology> для ознакомления и обсуждения профессиональным сообществом химиков-аналитиков и в образовательных целях. Этот ресурс, по сути, является полноценной онтологией лексического уровня, впервые разработанной в области аналитической химии. В нем разделены система понятий и система лексических значений, и представлено описание их взаимосвязей. Разработка позволила решить ряд сложных технических и программных задач и потенциально имеет высокие шансы быть востребованной, в том числе и на международном уровне.

Комиссия по применению хемометрики в химическом анализе

Основным достижением комиссии в 2010 г было проведение 15 – 19 февраля Седьмого Международного зимнего симпозиума «Современные методы анализа многомерных данных» (WSC-7) и предшествующей ему двухдневной школы по хемометрике (13 – 14 февраля 2010 г.). Организаторами мероприятия явились НСАХ РАН, Российское хемометрическое Общество (РХО), СПб государственный технологический университет растительных полимеров (СПбГТУРП), Университет

Ольборг (ACABS, Дания), ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, ГЕОХИ РАН, Технологический университет г. Лаппеенранта (LUT, Финляндия) Сопредседатели оргкомитета – председатель комиссии по математизации химического анализа член-корр. РАН Л.А.Грибов; председатель РХО, д.ф.м.н А.Л.Померанцев; проректор СПбГТУРП проф. В.С.Куров, ученый секретарь – О.Ю.Деркачева (СПбГТУРП). Симпозиум и школа прошли в п. Рошино под Санкт-Петербургом. В нем приняли участие 150 человек. В работе молодежной школы участвовало 80 человек. Программа Симпозиума включала заказные лекции, устные и стендовые доклады участников, неформальное обсуждение докладов. Официальный язык Симпозиума – английский. Рекомендованные участниками доклады должны быть опубликованы в специальном выпуске международного научного журнала Journal of Chemometrics (Wiley). Программа двухдневной школы включала лекции, знакомящие участников с хемометрикой и ее применением в анализе, с некоторыми новыми направлениями хемометрики, а также возможностями хемометрических алгоритмов, реализуемых в Excel и других программных пакетах. Рабочий язык – русский.

В апреле 2010 г комиссия по математизации анализа была переименована в комиссию по применению хемометрики в анализе. Председателем комиссии стал д.х.н., проф. В.И Вершинин. Им подготовлен обзор для ЖАХ об основных направлениях исследований российских аналитиков, выполненных в 1991-2010 гг с применением хемометрических методов. Статья будет напечатана в ноябре 2011 г.

С участием членов комиссии в 2010г . подготовлен крупный международный проект по организации обучения студентов-химиков основам хемометрики. Участниками проекта стали несколько вузов России, Украины, Польши, Италии и Дании. Подготовленный проект был представлен на конкурс по программе «Tempus», но не получил финансовой поддержки Евросоюза.

Комиссия начала подготовку к проведению в апреле 2011 г научного семинара по хемометрическим методам в аналитическом контроле технологических процессов. Семинар состоится на выставке «Аналитика-Экспо» и будет включать доклады ведущих специалистов и краткие научные сообщения.

Комиссия по издательским делам.

В 2010 г. вышли из печати (Изд. «Наука») три книги: «Химический анализ в медицинской диагностике», редактор-составитель Г.К. Будников, «Внелабораторный

химический анализ», редактор-составитель Ю.А. Золотов, и ««Биохимические методы анализа», редактор-составитель Б.Б. Дзантиев. Подготовлены к печати и находятся в издательстве книги «Химические сенсоры», редактор-составитель Ю.Г. Власов, «Изотопная масс-спектрометрия легких газообразующих примесей», редактор-составитель В.С. Севастьянов (Изд. Физматлит) В план серии «Проблемы аналитической химии» включены три новых книги: «Капиллярный электрофорез», редактор-составитель Л.А. Карцова, «Анализ пищевых продуктов», редактор-составитель Я.И. Яшин и «Химический анализ нефти и нефтепродуктов», редактор-составитель А.Г. Дедов. Вышли из печати сборники «Аналитики о себе и о своей науке», редакторы-составители Ю.А. Золотов и В.А. Шапошник, и «Кто есть кто в российской аналитической химии. Доктора наук», редакторы-составители – Ю.А. Золотов и В.И. Широкова.

Комиссия по методам разделения и концентрирования

Комиссией по методам разделения и концентрирования в 2010 г.:

1. Подготовлен и сдан в печать (в ЖАХ) обзор «Методы разделения и концентрирования» по достижениям российских ученых в данной области за последние 10 – 15 лет.
2. Проводились консультации с комиссией по терминологии Совета с целью написания совместной статьи по современной терминологии в области разделения и концентрирования.
3. Подготовлено и сдано в печать (в ЖАХ) краткое сообщение «О коэффициенте концентрирования».
4. Велись работы по организации III Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием.

Комиссия по хроматографии

Комиссия по хроматографии подготовила и организовала Всероссийскую конференцию «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (26 сентября – 1 октября 2010, Туапсе)

Комиссия по биохимическим методам анализ

В серии «Проблемы аналитической химии» опубликована коллективная монография «Биохимические методы анализа» под редакцией Б.Б. Дзантиева. Книга состоит из 11 глав; авторы – Г.К. Будников, И.А. Веселова, Б.Б. Дзантиев, Г.А. Евтюгин, А.В. Ерёменко, С.А. Еремин, Т.Н. Ермолаева, А.В. Жердев, Е.Н. Калмыкова, А.А. Карякин, Е.Е. Карякина, И.Н. Курочкин, Э.П. Медянцева, С.В. Мугингова, Ю.В. Нартова, И.С. Нестеренко, А.Н. Решетилов, И.Ю. Сахаров и Т.Н. Шеховцова. Книга посвящена характеристике возможностей различных биоаналитических методов (ферментативный анализ, биосенсоры, иммуноанализ), для определения соединений разной природы и свойств.

С участием Комиссии по биохимическим методам анализа на базе Института биохимии им. А.Н. Баха РАН 16–17 сентября 2010 г. проведена двухдневная школа-конференция молодых ученых “Фундаментальная наука для биотехнологии и медицины-2010”, в которой приняло участие 40 молодых специалистов из разных институтов. На школе прочитано 6 лекций ведущими специалистами в области ферментативного катализа и аналитической биохимии и проведен конкурс молодежных научных инновационных проектов по Программе «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Комиссия по электрохимическим методам анализа.

Под редакцией Г.К. Будникова вышла книга «Химический анализ в медицинской диагностике».

Комиссия по аналитической химии благородных металлов

Комиссия по аналитической химии благородных металлов принимала участие в организации и проведении секции 2. «Аналитическая химия платиновых металлов и золота» XIX Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов.

Комиссия по анализу медицинских объектов

Комиссия по анализу медицинских объектов занималась подготовкой семинара «Химический анализ медицинских объектов», который должен состояться на 9 Международной выставке «АналитикаЭкспо 2011» в МВЦ «КрокусЭкспо» в апреле 2011 г.

Ассоциация аналитических центров «Аналитика»

Ассоциация аналитических центров «Аналитика» подтвердила свой статус международно-признанного органа по аккредитации в результате успешно пройденного в сентябре 2010 года инспекционного контроля со стороны АПЛАК – Азиатско-тихоокеанского сотрудничества по аккредитации лабораторий.

В 2010 году ААЦ «Аналитика» традиционно принимала участие в выставке «АналитикаЭкспо», где организовала семинар «Аккредитация и обеспечение качества аналитических работ».

Ежегодное собрание Ассоциации прошло совместно с Научным Советом по Аналитической Химии в рамках Съезда аналитиков России в подмосковном пансионате «Клязьма».

Принят разработанный Ассоциацией «Аналитика» [ГОСТ Р 53701-2009 "Руководство по применению ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 в лабораториях, применяющих органолептический анализ"](#)

Центральная часть России

20-24 сентября, 2010, Воронеж: проведена IV Международная конференция «Экстракция органических соединений». Выступили с устными и стендовыми докладами ~ 200 участников, общее количество которых 320. Каталог рефератов включает материалы более 400 докладов.

19 – 23 сентября, 2010, Воронеж: XII Международная конференция «Физико-химические основы ионообменных процессов (ИОНИТЫ-2010)». Организаторы: НСАХ РАН, НСФХ РАН, Воронежский ГУ, РФФИ, 115 участников.

На кафедре аналитической химии Воронежского государственного университета в 2010 было издано 6 номеров журнала «Сорбционные и хроматографические процессы».

Северо-Западное отделение

Кафедра АХ Санкт-Петербургского ГУ. Завершена публикация учебника «Аналитическая химия» под ред. профессора Л.Н. Москвина (вышел из печати третий том «Химический анализ»), М.:«Академия». В коллективную монографию «Внелабораторный химический анализ» (редактор-составитель Ю.А. Золотов, серия «Проблемы аналитической химии, т.13. М.: «Наука») вошла подготовленная

профессором кафедры А.Л. Москвиным в соавторстве с С.Н. Хромовым-Борисовым глава «Подвижные лаборатории». Книга вышла из печати. Профессорами кафедры А.А. Ганеевым и С.Е. Шолуповым в соавторстве с А.А. Пупышевым, С.Е. Погаревым, А.А. Большаковым выпущена монография «Атомно-абсорбционный анализ», СПб.: Изд-во Лань, 2010, 303 с.

ВНИИМ им. Д.И. Менделеева. Б.Л. Мильманом подготовлена монография “Chemical Identification and its Quality Assurance” («Химическая идентификация и обеспечение ее качества»), которая выпускается издательством Springer (Berlin) в начале 2011 г. В монографии представлены:

- основные принципы идентификации химических соединений (качественного химического анализа),
- связь идентификационных процедур с метрологией,
- основные аналитические (спектральные и хроматографические) методы, используемые для цели идентификации,
- статистические и информационные методы качественного химического анализа,
- идентификационные процедуры в методиках анализа,
- подходы к идентификации компонентов проб неизвестного состава,
- идентификация/классификация/аутентификация самих анализируемых образцов (пищевые продукты, материалы, загрязнения и т.д.),
- обеспечение качества процедур идентификации, «хорошая идентификационная практика».

Эта монография – первая в мире в области, которую можно назвать «Общие принципы и обеспечение качества химической идентификации».

Научно-исследовательским отделом госэталонов в области физико-химических измерений **ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»** были организованы:

- 2 семинара «Применение новых нормативных документов для определения физико-химических свойств и показателей качества природного газа» (с 17 по 21 мая, 30 участников, и с 6 по 10 декабря, 24 участника);
- заседание ТК 1.8 «Физико-химия» КОOMET (23-24 сентября, 17 участников).

Сотрудники отдела участвовали в работе 8-го заседания Объединенного Комитета по эталонам КОOMET (20 апреля, Астана); в 16 заседании ССQM (Париж, апрель 2010 г.); в заседании рабочих групп ССQM: по ключевым сличениям и качеству СМС

(Париж, апрель 2010 г.); по газовому анализу (Париж, апрель 2010 г., Сингапур, ноябрь 2010 г.); по анализу органических веществ (Париж, апрель 2010 г., Сингапур, ноябрь 2010 г.); по анализу неорганических веществ (Париж, апрель, 2010 г.); по биоанализу (Париж, апрель 2010 г., Сингапур, ноябрь 2010 г.); – в совещании Консультативной группы при КККВ (Париж, апрель 2010 г.); в семинаре по сличениям ССQM-K74 и P110 (Сингапур, ноябрь 2010 г.); в семинаре АРМР/ТСQM (Цукуба, июнь 2010 г.); в конференция WMO по методам контроля и оборудованию в области метеорологии и охраны окружающей среды «ТЕСО-2010» (30 августа – 01 сентября 2010 г., Хельсинки, Финляндия); в конференции WMO/ВІРМ по измерительным возможностям систем глобального наблюдения для мониторинга изменения климата (30 марта – 01 апреля 2010 г., Женева, Швейцария); во всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез», (27-29 сентября 2010 г., Туапсе); в конференции «Аналитическая химия. Новые методы и возможности» (26-30 апреля 2010, Москва); в заседании ТК 1.12 с докладом о ходе подготовке ВНИИМ к проверке Системы менеджмента качества (Ереван, сентябрь 2010 г.).

Группой компаний ЛЮМЭКС организовано и проведено:

16-18 марта, Санкт-Петербург: Научно-практический семинар «Практика использования приборов производства Группы компаний ЛЮМЭКС в экологическом контроле», совместно с ФГУ «ЦЛАТИ по СЗФО», 20 участников.

25 - 29 октября, Санкт-Петербург: Третий научно-практический семинар «Жидкостный хроматограф ЛЮМАХРОМ. Аналитические возможности и практическое применение» 60 участников.

29 ноября - 3 декабря, Санкт-Петербург: Третий научно-практический семинар «Определение следовых количеств элементов в различных объектах. Аналитические возможности и практическое применение атомно-абсорбционных спектрометров «МГА-915» и «РА-915» разных поколений» 60 участников.

ИАНП РАН. Разработки Института демонстрировались на VIII Международной специализированной выставке «Мир биотехнологии-2010», Москва, 15–17 марта 2010 г. Были представлены "Планетарная центрифуга" (прибор и плакат), "Акустический фильтр" (прибор и компьютер), а также три плаката по тематике выставки: «Хроматограф противоточный жидкость-жидкостной»; «Приборы и тест-системы для

диагностики иммунозависимых заболеваний»; «Настольный времяпролетный масс-спектрометр MX5310».

Поволжское отделение

Саратовский ГУ совместно с институтом химии Саратовского ГУ провели 28 июня – 9 июля 2010 г. VII Всероссийскую интерактивную (с международным участием) конференцию молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии»,. Работали 9 секций, в том числе *секция аналитической химии и химической экологии*. Участвовало 310 человек.

Саратовский ГУ ведет постоянную работу с школьниками старших классов школ Саратовской области, знакомя их с основами аналитической химии.

Казанский ГТУ. Сотрудниками кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества С.Ю. Гармоновым, М.И. Евгеньевым и И.Е. Зыковой подготовлена глава «Аналитические методы исследования генетического полиморфизма организма человека» для книги «Химический анализ в медицинской диагностике» (редактор-составитель Г.К. Будников. Серия «Проблемы аналитической химии». М.: Наука. Т.11. 2010. С 504). Глава посвящена применению различных аналитических методов для оценки генетического полиморфизма организма человека.

М.И. Евгеньевым и И.И. Евгеньевой подготовлена глава «Химические дозиметры» в книге "Внелабораторный химический анализ" (редактор-составитель Ю.А. Золотов. Серия «Проблемы аналитической химии» Т. 13. М., Наука, 2010. 564 с.). В главе представлены теория, конструкции и практическое применение пассивных химических дозиметров для определения токсичных веществ в воздухе, воде и почвах.

Кафедра аналитической и физической химии Самарского ГТУ. На базе кафедры в апреле 2010 г. прошла Областная научно-практическая конференция школьников, работала секция «Аналитическая химия». Организаторами конференции явились Министерство образования и науки Самарской области и Самарский государственный технический университет. В работе конференции приняли участие 40 учащихся 8-11 классов г. Самары и Самарской области.

Северо-Кавказское отделение

Кафедра АХ Кубанского ГУ принимала активное участие в организации и проведении Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и

капиллярный электрофорез» (26 сентября - 01 октября 2010 г., санаторий «Автотранспортник России», 200 участников.)

Совместно с ФГУП УНИИМ организован и проведен Семинар-совещание «Система аккредитации аналитических лабораторий. Стратегия развития» (30 мая – 4 июля, Краснодар), более 130 участников.

ГОУ ВПО «Пятигорская ГФА Росздрава» провела 65-ю Региональную конференцию по фармации, фармакологии и подготовке кадров (18 – 22 января 2010 г., Пятигорск), 300 участников. По материалам конференции опубликован сборник трудов «Разработка, исследование и маркетинг новой фармацевтической продукции»: Пятигорск. 2010. Вып. 65. 838 с.

Уральское отделение

Журнал "Аналитика и контроль" вошел в Перечень ВАК.

Химический факультет Уральского ГУ 20-24 апреля 2010 г. в Екатеринбурге провел XX Российскую молодежную научную конференцию «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященную 90-летию Уральского государственного университета им. А.М.Горького, 400 участников, 200 докладов.

ФГУП «УНИИМ». 30 мая – 4 июля в Краснодаре проведен семинар – совещание «Система аккредитации аналитических лабораторий. Стратегия развития». Организаторы: ФГУП «УНИИМ» (научное руководство), Северо-Кавказское отделение НСАХ РАН, Кубанский ГУ, более 130 участников.

За отчетный период на кафедре «Метрологическое обеспечение состава и свойств веществ и материалов» УФ академии стандартизации, метрологии и сертификации» (учебной) Росстандарта, заведование которой и ведение учебного процесса осуществляют сотрудники 224 лаборатории, повысили квалификацию 462 специалиста различных предприятий и организаций: в области обеспечения компетентности аналитических лабораторий – 382 чел., в области аттестации методик анализа – 80 человек.

Пермский ГУ. Кафедра АХ принимала участие в организации и проведении IX Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу (а также в

проведении 3-х городских семинаров по аналитическому оборудованию с привлечением фирм Москвы, Санкт-Петербурга и Перми.

Сибирское отделение

ИНХ СО РАН и ИК СО РАН принимали участие в организации и проведении XIX Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (4 - 8 октября 2010 г., Новосибирск), более 230 участников.

В Национальном исследовательском инновационном Томском ПУ проведен Симпозиум «Теория и практика электроаналитической химии», посвященный 100-летию со дня рождения проф. А.Г. Стромберга (13–17 сентября 2010 г., Томск).

Организаторы: СО НСАХ РАН, Томский ПУ, при поддержке ООО «НПП «Томьаналит». Содержание докладов Симпозиума отражало основные научные направления в современной электроаналитической химии: теория сигнала, моделирование поведения наносадков простых и сложных систем, электрохимические приборы и сенсоры, автоматизация и миниатюризация электроаналитических систем, электрохимический анализ важнейших неорганических, органических, биологически активных соединений, объектов окружающей среды. Кроме того, были представлены доклады исторического характера и наукометрическое исследование развития работ в области вольтамперометрии (с 1923 по 2003 гг.). В Симпозиуме приняли участие более 150 электроаналитиков, в том числе из-за рубежа: Prof. R.G. Compton, Dr G.Wildgoose (Oxford University, Great Britain), Prof. F. Scholz, (Greiswoild University, Germany). В адрес Симпозиума поступили приветствия от НСАХ РАН (акад. Ю.А. Золотов), Казанского федерального университета (проф. Г.К. Будников, Г.А. Евтюгин), Харьковского национального университета имени В. Каразина (проф. Н.О. Мчедлов-Петросян). Было сделано 29 устных сообщений (пленарных и секционных), представлено 40 стендовых докладов.

План работы совета на 2011

Всероссийские конференции 2011 г.

28 июня 2011 г., Архангельск: 35-я Годичная сессия НСАХ РАН, пройдет в рамках VIII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2011».

26 – 29 апреля 2011 г., Москва, МВЦ «Крокус-Экспо»: 9-я Международная выставка «АналитикаЭкспо». Семинары «Хемотрические подходы к химическому анализу и контролю производства» и «Химический анализ медицинских объектов». Организаторы: Комиссия по хемотрике, Комиссия по анализу медицинских объектов, Московский городской семинар по аналитической химии. Информация о семинарах на сайте www.rusanalytchem.org

30 мая – 2 июня 2011 г., Нижний Новгород: XIV Всероссийская конференция и VI Школа молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение». Организаторы: РАН, Секция наук о материалах ОХНМ РАН, Научный совет РАН по химии высокочистых веществ, Научный совет РАН по аналитической химии, ИХВВ им. Г.Г. Девятовых РАН, Научный центр волоконной оптики РАН, Нижегородский ГУ им. Н.И.Лобачевского. Обращаться к Ученому секретарю конференции – д.х.н. Буланову Андрею Дмитриевичу, Тел. (831) 462-97-69, факс (831) 462-56-66, E-mail konf2011@ihps.nnov.ru

26 июня – 01 июля 2011 г., Архангельск: VIII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2011» и Школа молодых ученых, посвященные 300-летию со дня рождения М.В. Ломоносова. Организаторы: НСАХ РАН, ЭАА «ЭКОАНАЛИТИКА»; ИОНХ РАН, ИЭПС УРО РАН. Обращаться: Ученый секретарь конференции М.А. Гусакова
E-mail: eco2011@mail.ru; Факс: 8 (8182) 28-76-36; Тел.: 8 (8182) 28-70-06

25 – 30 сентября 2011 г., Волгоград: XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, в рамках которого пройдет **Секция по аналитической химии**
www.mendeleev2011.vstu.ru

5 – 10 сентября 2011 г., Москва (пос. Московский): 4-я Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы»

2 – 7 октября 2011 г., Краснодар, пос. Агой Туапсинского р-на: III Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием. Организаторы: НСАХ РАН, Межведомственный Научный совет по радиохимии РАН и Минатома РФ, ГЕОХИ РАН,

МГУ им. М.В. Ломоносова, Кубанский ГУ. Обращаться: Киселева Наталья Владимировна; Тел.: (861)219-95-71; факс: (861)219-95-72; E-mail: analyt@chem.kubsu.ru

19 – 23 сентября 2011 г., Новосибирск: **VII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу**. Организаторы: СО РАН, ИСХ РАН, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН. Обращаться: Карманова Нина Григорьевна, Тел.: (383)-333-21-26, Факс: (383)-333-27-92; e-mail: krmn@uiggm.nsc.ru; <http://xray2011.igm.nsc.ru>

Работа комиссий и отделений совета

2011 г.

Комиссия по масс-спектрометрии совместно с ИНХС РАН – организация и проведение IV Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» (5-9 сентября 2011 г., Москва).

Комиссия по разделению и концентрированию В 2011 году планирует

1. Участвовать в организации и проведении III Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (**2 – 7 октября, Краснодар, пос. Агой Туапсинского р-на**), в рамках которого провести заседание комиссии.
2. Участвовать в организации одного или нескольких заседаний по разделению и концентрированию в рамках Московского городского семинара по аналитической химии.
3. Совместно с комиссией по терминологии Совета начать подготовку совместной статьи по современной терминологии в области разделения и концентрирования.
4. Участвовать в организации конференций по аналитической спектроскопии (**23 – 29 сентября 2012 г., Краснодар**) и аналитическим приборам (**июнь 2012 г., Санкт-Петербург**)

Комиссия по биохимическим методам анализа планирует в 2011 г.

- Проведение семинаров по актуальным вопросам биоанализа с привлечением отечественных и зарубежных специалистов.
- Участие в конференциях и других мероприятиях, организуемых ИСХ.
- Участие в проведении школ для молодых ученых с лекциями по актуальным вопросам биоаналитической химии

- Подготовку аспирантов в области биохимических методов анализа

Уральское отделение (все мероприятия 2011 г. посвящены году химии)

- **Апрель 2011 г., Екатеринбург:** XXI Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Организаторы: Уральское отделение РАН, Кафедра АХ Уральского ГУ. Председатель оргкомитета – декан химического факультета УрГУ Черепанов В.А. E-mail Vladimir.Cherepanov@usu.ru

- **октябрь 2011 г., Пермь:** Юбилейная региональная конференция "**Проблемы аналитической и экспериментальной аналитической химии**", посвящённая 80-летию химического факультета Пермского университета

Северо-Кавказское отделение

- **2 – 7 октября 2011 г., Краснодар,** пос. Агой Туапсинского р-на: III

Всероссийский симпозиум «**Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии**» с международным участием. Предполагаемое число участников – 350 человек.

- **24-26 января 2011 г., Пятигорск:** 66 Региональная конференция по фармации, фармакологии и подготовке кадров. Организаторы: ГОУ ВПО «Пятигорская ГФА Росздрава», НСАХ РАН. Ответственный за мероприятие – ректор Гаврилин Михаил.Витальевич. Тел.: 8(87933)2-44-74; факс 8(87933)2-92-67

Северо-Западное отделение

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» планирует провести очередное заседание ТК 1.8 «Физико-химия» (место проведения –ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»); Участвовать в совещаниях Консультативного Комитета по Количеству Вещества. А также в конференции «Экоаналитика-2011» (26 июня – 1 июля 2011 г., Архангельск).

Поволжское отделение

- **июнь 2011 г., Саратов:** VIII Всероссийская интерактивная (с международным участием) конференция молодых ученых «**Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии**», 9 секций, среди них *секция аналитической химии и химической экологии* . Организаторы – Саратовский ГУ, Институт химии Саратовского ГУ, E-mail moluch2011@rambler.ru; <http://www.sgu.ru/structure/institutes/chemical>

Предполагаемое число участников - 300

- конец октября 2011 г., Саратов: Региональная конференция с участием химиков вузов, предприятий, фирм и служб Саратова «**Химия в интересах устойчивого развития региона**» с организацией секции по аналитической химии и химической экологии, истории химии Саратова и других направлений. Организаторы: Саратовский ГУ, Институт химии Саратовского ГУ. Предполагаемое количество участников – 150 – 200 человек.

2012 г.

См. сайт www.rusanalytchem.org

10 – 13 апреля 2012 г., Москва, ЭЦ «Сокольники»: 10-я Юбилейная международная выставка «**АналитикаЭкспо**». Семинар по хроматографии в рамках выставки. Организатор – Комиссия по хроматографии НСАХ РАН.

Конец мая – начало июня 2012 г., Уфа: VIII Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа «**ЭМА-2012**». Организатор – Комиссия по электрохимическим методам НСАХ РАН

Июнь 2012 г., Санкт-Петербург: 4-я Всероссийская конференция «**Аналитические приборы**». Организатор - Комиссия по аналитическим приборам НСАХ РАН

6 июня 2012 г., Москва, МВЦ Крокус-Экспо: «**Методы анализа и контроля качества воды**» в рамках Международной выставки «Экватэк». Организаторы: НСАХ РАН, ЭАА «Экоаналитика», ГЕОХИ РАН. Обращаться: Татаурова Ольга Геннадьевна, E-mail: info@biasep.ru; Факс: +7 (495) 939 32 41; Тел.: (495) 922 98 26

23 – 29 сентября 2012 г., Краснодар, пос. Агой Туапсинского р-на: Всероссийская конференция с международным участием по аналитической спектроскопии. Организаторы: Министерство образования и науки РФ, РАН, НСАХ, МГУ, Институт спектроскопии РАН, Кубанский ГУ. Обращаться: Киселева Наталья Владимировна; Тел.: (861)219-95-71; факс: (861)219-95-72; E-mail: analyt@chem.kubsu.ru

Вторая декада октября 2012 г., Красноярск: IX Конференция «**Аналитика Сибири и Дальнего Востока**»

2013 г.

Апрель 2013 г., Москва: 2-й Съезд аналитиков России (подробности будут объявлены позже на сайте: www.wssanalytchem.org).

Сентябрь 2013 г., Краснодар-Туапсе: 2-я Всероссийская конференция по аналитической хроматографии.

НОВЫЕ КНИГИ

(см. www.rusanalytchem.org)

1. Проблемы аналитической химии // Отделение химии и наук о материалах РАН –М.: Наука, 2010

Т.11: *Химический анализ в медицинской диагностике*/Под ред. Г.К. Будникова; Казанский государственный университет.

В монографии отражены результаты междисциплинарных исследований в области биоаналитических и биомедицинской химии и физики, в которых в настоящее время разрабатываются новые методы лабораторной и клинической диагностики. Книга подводит итог работы авторов в области химического анализа. Книга предназначена для широкого круга специалистов, занимающихся проблемами химического анализа в медицинской диагностике, а также для преподавателей, научных сотрудников и студентов природных отделов науки, интересующихся проблемами междисциплинарных исследований в медицине.

2. Проблемы аналитической химии // Отделение химии и наук о материалах РАН –М.: Наука, 2010

Т.12: *Биохимические методы анализа*/ Под ред. Б.Б. Дзантиева; Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН. – 391 с.

Книга посвящена характеристике возможностей различных биоаналитических методов (ферментативный анализ. Биосенсоры. Иммуноанализ) при определении соединений разной природы и свойств. Дана информация о новых подходах к определению субстратов и ингибиторов ферментативных реакций, рассмотрены возможности применения биосенсоров различных типов для медицинской диагностики и экологического мониторинга, проанализированы возможности и ограничения иммунохимических методов для экспрессного анализа биологически активных соединений. Охарактеризованы наиболее перспективные разработки последних лет.

3. Проблемы аналитической химии // Отделение химии и наук о материалах РАН –М.: Наука, 2010

Т.13: *Внелабораторный химический анализ*/ под ред. Ю.А. Золотова; Ин-т общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. – 564 с.

Книга представляет собой коллективную монографию, подготовленную ведущими специалистами в различных областях химического анализа и контроля.

Рассмотрены методы и средства химического анализа «на месте», т.е. там, где находится объект анализа. Среди этих методов и средств портативные аналитические приборы, спектроскопические методы дистанционного анализа, химические сенсоры, тест-системы упрощенного экспрессного контроля, химические дозиметры и др. Большое внимание уделено конкретным прикладным задачам внелабораторного анализа: обнаружению взрывчатых и отравляющих веществ и наркотиков, паров алкоголя в выдыхаемом воздухе водителей, полевому анализу геологических объектов, изучению состава объектов космоса, оперативному контролю качества питьевой воды и др.

4. *Кто есть кто в российской аналитической химии. Доктора наук.* Состав. и ред.

Ю.А. Золотов и В.И. Широкова. Изд. 2-е перераб. и доп. М.: ЛКИ. 2011. 208 с.

5. Золотов Ю.А. *Пересекая границы. Двадцать три страны глазами научного работника.* М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ». 2010. 240 с.

6. *Химики-аналитики о себе и о своей науке.* Состав. и ред. Ю.А. Золотов и В.А. Шапошник. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ». 2011. 320 с.

7. Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В. *Локальный электрохимический анализ.* – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 312 с.

В монографии изложены теоретические основы и техника эксперимента локального электрохимического анализа (ЛЭА) поверхности твердофазных материалов. Рассмотрены области практического использования методов ЛЭА для исследования и анализа поверхности металлов и сплавов, порошковых и композиционных материалов, а также поверхности печатных плат, полупроводниковых и наноструктур. Подробно описаны методики контроля качества защитных покрытий (толщина, состав, пористость, наличие дефектов), контроля оксидных и солевых слоев на поверхности печатных плат, контроля концентрационных профилей эпитаксиальных слоев в полупроводниковых структурах, исследования наноструктур, исследования процессов диффузии в металлических покрытиях и коррозионных процессов на поверхности металлических структур. Монография предназначена для специалистов в области физики и химии твердого тела, технологии электрохимических производств, для сотрудников центральных заводских лабораторий предприятий машиностроения и приборостроения, а также для аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

8. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. *Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине*. М.: БИНОМ. ЛЗ. 2010. 416 с.
9. Другов Ю.С., Родин А.А. *Экспресс-анализ экологических проб*. М.: БИНОМ. 2010. 400 с.
10. Другов Ю.С., Родин А.А. *Анализ загрязненной почвы и опасных отходов*. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний., 2011. – 469 с.
11. Другов Ю.С., Родин А.А. *Контроль безопасности и качества продуктов питания и товаров детского ассортимента*. Практическое руководство. М.: БИНОМ ЛЗ. 2011. 400 с.
12. Пупышев А.А. *Практический курс атомно-абсорбционного анализа: курс лекций / 2-е изд., стереотип*. Екатеринбург. 2009. 442 с.
13. Ганеев А.А., Шолупов С.Е., Пупышев А.А., Погарев С.Е., Большаков А.А. *Атомно-абсорбционный анализ*. СПб.: Изд-во Лань. 2010. 303 с.
14. Учебник: *Основы аналитической химии*. В 2-х томах. Под ред. Ю.А. Золотова. Издание 4-е. М.:Академия. 2010.
15. Учебник: *Аналитическая химия*. В 3-х томах. Под ред. Л.Н. Москвина. М.:Академия. 2010.
16. Учебник: *Аналитическая химия и физико-химические методы анализа*. В 2-х томах. Под ред. А.А. Ищенко. М.: Академия. 2010.
17. Учебник: *Аналитическая химия*. Под ред. Ищенко А.А. М.: Академия. 2010. 320 с.
18. Еремин С.А., Калетин Г.И., Калетина Н.И. и др. *Токсикологическая химия. Аналитическая токсикология*. +CD. М.: ГЭОТАР-Медиа. 2010. 752 с.
19. Джеймс Г. Спейт. *Анализ нефти*. Справочник. Пер с англ. Под ред. Нехамкиной Л.К. , Новикова Е.А. СПб: ЦОП «Профессия». 2010.480 с.
20. Мервин К. Мак-Мастер. *Как покупать и продавать лабораторное оборудование*. Практическое руководство. СПб.: ЦОП «Профессия». 2011. 240с.

МЕЖДУНАРОДНЫЕ КОНФЕРЕНЦИИ (2011-2014гг.)

(см. www.rusanalytchem.org)

Date: 23.05.2011 - 24.05.2011; Ierusalem, Israel

4th International Conference on Metrology;

Date: 21.06.2011 – 24.06.2011; Paris, France

Symposium of the Commission on the History of Modern Chemistry (CHMC)

<http://www.chmc2011.fr>

Date: 30.06.2011 - 01.07.2011; Hamburg, Germany

European Lab Automation (Congress and Exhibition)

Date: 03.07.2011 - 07.07.2011; Brighton, USA

6th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry

Date: 04.07.2011 - 07.07.2011: пос. Листвянка, оз. Байкал, Россия

VI Научно-практическая конференция «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации»

Date: 06.07.2011 - 08.07.2011; Gdansk, Poland

Euro Food Chem XVI - Translating food chemistry to health benefits

Date: 21.07.2011 – 23.07.2011; Graz University of Technology, Austria

In Vino Analytica Scientia 2011

<http://www.invino2011.at>

Date: 30.07.2011 - 07.08.2011; San Juan, Puerto Rico

43rd IUPAC World Chemistry Congress (IUPAC 2011)

Date: 19.08.2011 - 22.08.2011; ChangChun, China

The Thirteenth International Symposium on Electroanalytical Chemistry (13th ISEC)

Date: 31.08.2011 - 03.09.2011; Budapesht, Hungary

4th European Conference on Chemistry for Life Sciences (4th ECCLS)

Date: 11.09.2011 – 14.09.2011; Namur, Belgium

International Symposium on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials (ACIN 2011)

<http://webapps.fundp.ac.be/acin2011/homepage.php>

Date: 11.09.2011-15.09.2011; Zurich, Switzerland

EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment

Date: 11.09.2011-15.09.2011; Belgrade, Serbia

Euroanalysis XVI

Date: 13.09.2011 – 16.09.2011; Novara, Italy

First International Congress on Cocoa, Coffee and Tea

<http://www.cocotea2011.org>

Date: 14.09.2011 – 16.09.2011; Madrid, Spain

9th Green Chemistry Conference (9GCC)

<http://www.iuct.net>

Date: 14.09.2011 – 16.09.2011 Rostock, Germany

8th International Conference on History of Chemistry “Pathways of Knowledge”

<http://www.gdch.de/ichc2011>

Date: 18.09.2011 - 22.09.2011; Chania, Crete Greece

The 7th International Conference "IMA 2011-Instrumental Methods of Analysis-Modern Trends and Applications"

Date: 2.10.2011 – 7.10.2011; Grand Sierra Resort, Reno, NV

38th FACSS (the Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies)

<http://facss.org/facss>

Date: 05.10.2011 – 07.10.2011: Milan, Italy

CHEM-MED 2011 Conference

http://www.artenergy.it/pages/conf_en.asp

Date: 10.10.2011 - 12.10.2011; Amsterdam, The Netherlands

2nd International Conference on Bio-Sensing Technology 2011

Date: 17.10.2011 - 21.10.2011; Santiago, Chile

ISEC 2011 - XIX International Solvent Extraction Conference

Date: 09.11.2011 - 10.11.2011; Florence, Italy

Mass Spec Europe

Date: 29.01.2012 - 02.02.2012; Dunedin, New Zealand

International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, ISMSC-7

Date: 11.03.2012 – 15.03.2012: Orlando, FL. USA

Pittcon 2012

<http://www.pittcon.org/>

Date: 15.05.2012 - 18.05.2012; Cancun, Mexico

Biosensors 2012

Date: 05.08.2012 – 11.08.2012; Celtic Manor Resort, Wales

EUCHEM Conference Molten Salts and Ionic Liquids

Email: euchem2012@qub.ac.uk

Date: 26.08.2012 - 30.08.2012; Prague, Czech Republic

4th EuCheMS Chemistry Congress

Date: 31.08.2014 - 04.09.2014; Istanbul, Turkey

5th EuCheMS Chemistry Congress

СПИСОК ОРГАНИЗАЦИЙ, ПРЕДСТАВИВШИХ ОТЧЕТЫ за 2010 г.

Некоторые сокращения:

АХ – аналитическая химия;

ГУ – государственный университет;

ХЭ – химическая экология;

НХ – неорганическая химия

1. Алтайский ГУ, Барнаул
2. ВИМС (Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья), Москва
3. Волгоградский ГТУ (государственный технический университет)
4. Воронежская ГТА (государственная технологическая академия), кафедра физической и АХ
5. Воронежский государственный агроуниверситет, кафедра химии
6. Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, кафедра физики и химии
7. Воронежский ГУ, кафедра АХ
8. ГЕОХИ (Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского) РАН, Москва
 - лаборатория радиохимии;
 - лаборатория сорбционных методов;
 - лаборатория инструментальных методов и органических реагентов;
 - лаборатория концентрирования;
 - лаборатория радиоаналитических и электрохимических методов;
 - центральная лаборатория анализа вещества
9. Гиредмет (Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности), Москва
10. Гохран России, Москва
11. Группа компаний «Люмэкс»

12. Дагестанский ГУ, кафедра аналитической и фармацевтической химии,
г.Махачкала
13. Дальневосточный ГУ, кафедра АХ, Владивосток
14. ИАиП (Институт аналитического приборостроения) РАН, Санкт-Петербург
15. ИБФМ (Институт биохимии и физиологии микроорганизмов) им. Г.К. Скрыбина
РАН, Пущино
16. ИБФРМ (Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов) РАН,
Саратов
17. ИГЕМ (Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и
геохимии) РАН, Москва
18. ИГМ (Институт геологии и минералогии) СО РАН, Новосибирск
19. ИГХ (Институт геохимии им. А.П. Виноградова) СО РАН, Иркутск
20. ИЗК (Институт земной коры) СО РАН, Иркутск
21. ИК (Институт катализа) им. Г.К. Борескова СО РАН
22. ИМЕТ (Институт металлургии и материаловедения) им. А.А Байкова РАН ,
Москва
23. ИНБИ (Институт биохимии им. А.Н. Баха) РАН, Москва
24. Институт химии ДВО РАН, Владивосток
25. Институт химии Саратовского ГУ, кафедра органической и биоорганической
химии
26. ИНХ (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева) СО РАН,
г.Новосибирск
27. ИНХС (Институт нефтехимического синтеза) РАН, лаборатория Хроматографии,
Москва
28. ИНЭОС (Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова)
РАН, лаборатория микроанализа, Москва
29. ИОНХ (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова) РАН,
Москва
 - лаборатория проблем АХ;
 - лаборатория химического анализа
30. ИОС (Институт органического синтеза) им. И.Я. Постовского УрО РАН,
г.Екатеринбург

31. ИПМ (Институт прикладной механики) УрО РАН, г.Ижевск
32. ИПТМ (Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов) РАН, г.Черноголовка
 - лаборатория спектроскопических методов анализа;
 - лаборатория ядерно-физических и масс-спектральных методов анализа
33. Иркутский ГУ
34. ИФАВ (Институт физиологически активных веществ) РАН, г.Черноголовка
35. ИХВВ (Институт химии высокочистых веществ) РАН, г.Нижний Новгород
36. ИХФ (Институт химической физики) им. Н.Н.Семёнова РАН, г.Москва
37. ИЭМ (Институт экспериментальной минералогии) РАН, г.Черноголовка
38. Казанский ГТУ (государственный технологический университет)
39. Казанский ГУ, кафедра АХ
40. Калужский ГУ
41. Кубанский ГУ, кафедра АХ
42. Курский ГУ
43. Липецкий ГТУ, кафедра химии
44. МГАТХТ (Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова)
 - кафедра АХ им. И.П. Алимарина;
 - кафедра химии и технологии редких и рассеянных элементов;
 - кафедра стандартизации и сертификации
45. МГМУ (Московский государственный медицинский университет) им. И.М. Сеченова
46. МГОУ (Московский государственный открытый университет)
47. МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет
 - кафедра АХ;
 - кафедра органической химии;
 - кафедра химической энзимологии;
 - лаборатория инженерной энзимологии кафедры химической;
 - энзимологии;
 - лаборатория кинетических методов анализа кафедры АХ;
48. Научно-исследовательский центр курортологии и реабилитации, г.Сочи

49. Национальный исследовательский инновационный Томский ПУ
 - кафедра безопасности жизнедеятельности;
 - кафедра физической и АХ;
50. Нижегородский ГУ
51. НИИ ПФ (прикладной физики) Иркутского ГУ
52. НИИ экспериментальной диагностики и терапии опухолей РОНЦ им. Н.Н. Блохина РАМН, Москва
53. НИИ ядерной физики Томского ПУ
54. НИИЦ «Кристалл»
55. НИОХ (Новосибирский институт органической химии) СО РАН
56. НПП «Буревестник», Санкт-Петербург
57. НПП «Квант», Москва
58. НТК «Институт монокристаллов» Национальной АН Украины, Харьков
59. ОАО Красцветмет, Красноярск
60. Обнинский институт атомной энергетики НИЯУ «МИФИ», кафедра ОиСХ
61. Омский ГУ, кафедра АХ
62. ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Московская обл.
63. ООО «НПО «Спектрон», г. Санкт-Петербург
64. ООО «Прецизионные технологии», г. Санкт-Петербург
65. Орловский ГУ
66. Пермский ГУ
67. Пятигорская ГФА (государственная фармацевтическая академия) Росздрава
68. РХТУ (Российский химико-технологический университет) им. Д.И. Менделеева, Москва
69. Самарский ГТУ (государственный технический университет), кафедра аналитической и физической химии
70. Саратовский ГУ
 - кафедра АХ и ХЭ;
 - кафедра общей и неорганической химии;
 - кафедра органической и биорганической химии Института химии Саратовского ГУ
71. Северо-Восточный комплексный НИИ ДВО РАН, Магадан

72. Сибирский ФУ, г.Красноярск
73. СПбГУ (Санкт-Петербургский государственный университет), химический факультет
- кафедра АХ;
 - кафедра радиохимии;
 - лаборатория газовой хроматографии;
 - лаборатория ионометрии
74. УГТУ-УПИ (Уральский государственный технический университет – Уральский политехнический институт), Екатеринбург
75. Уральский ГУ, кафедра АХ, Екатеринбург
76. Уральский ГЭУ (государственный экономический университет), г.Екатеринбург
77. ФГУ НЦЭСМП (Институт стандартизации и контроля лекарственных средств ФГУ «Научный центр экспертизы средств медицинского применения») Росздравнадзора, Москва
78. ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» (Всероссийский НИИ метрологии), г.Санкт-Петербург
79. ФГУП «Российский научно-исследовательский центр чрезвычайных ситуаций» Федерального медико-биологического агентства (ФГУП «РосНИЦЧС» ФМБА России)
80. ФГУП «УНИИМ» (Уральский НИИ метрологии), г.Екатеринбург
81. Фирма «Advanced Chemistry Development», г.Москва
82. Центр биотической медицины, г.Москва
83. ЦНИГРИ (Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов), Москва

Индекс

Организация	Страница отчета
Алтайский ГУ	188, 238
ВИМС	70, 175, 176, 177, 238
Волгоградский ГТУ	125, 238
Воронежская ГТА	5, 6, 10, 15, 40, 50, 71, 96, 103, 109, 122, 134, 139, 152, 162, 164, 188, 238
Воронежский государственный агроуниверситет	42, 238
Воронежский государственный архитектурно-строительный университет	17, 40, 46, 124, 238
Воронежский ГУ	11, 16, 20, 24, 33, 37, 41, 50, 53, 55, 71, 73, 74, 79, 83, 140, 156, 162, 188, 221, 238
ГЕОХИ	4, 37, 45, 67, 81, 82, 100, 118, 120, 131, 159, 238
Гиредмет	111, 118, 121, 180, 238
Гохран	118, 121, 238
Группа компаний «Люмэкс»	153, 162, 165, 223, 238
Дагестанский ГУ	13, 18, 26, 114, 146, 157, 163, 239
Дальневосточный ГУ	25, 33, 139, 163, 239
ИАнП	99, 223, 239
ИБФМ	91, 239
ИБФРМ	94, 239
ИГЕМ	9, 10, 239
ИГМ	120, 239
ИГХ	64, 66, 74, 78, 110, 111, 114, 117, 164, 166, 185, 239
ИЗК	64, 239
ИМЕТ	115, 239
ИНБИ	92, 239
Институт катализа	6, 118, 226, 239
Институт химии ДВО РАН	119, 239
Институт химии Саратовского ГУ	239
ИНХ	35, 61, 68, 80, 113, 117, 190, 226, 239
ИНХС	46, 78, 239
ИНЭОС	123, 239
ИОНХ	84, 95, 97, 98, 239

ИОС	57, 125, 141, 239
ИПМ	38, 240
ИПТМ	18, 67, 74, 102, 112, 132, 240
Иркутский ГУ	76, 166, 174, 240
ИФАВ	91, 240
ИХВВ	4, 110, 180, 240
ИХФ	183, 240
ИЭМ	84, 240
Казанский ГТУ	53, 133, 137, 154, 164, 224, 240
Казанский ГУ	18, 21, 28, 36, 87, 133, 240
Калужский ГУ	84, 240
Кубанский ГУ	13, 34, 54, 69, 97, 154, 224, 240
Курский ГУ	10, 240
Липецкий ГТУ	5, 90, 94, 98, 115, 135, 140, 155, 240
МГАТХТ	44, 70, 77, 85, 99, 101, 104, 111, 114, 121, 240
МГМУ	146, 240
МГОУ	131, 240
МГУ им. М.В. Ломоносова	7, 14, 19, 23, 32, 39, 51, 56, 59, 62, 68, 72, 75, 79, 85, 90, 94, 95, 98, 101, 128, 129, 138, 160, 165, 190, 240
Научно-исследовательский центр курортологии и реабилитации	21, 240
Национальный исследовательский инновационный Томский ПУ	33, 107, 135, 141, 156, 175, 185, 226, 241
Нижегородский ГУ	4, 14, 53, 110, 241
НИИ ПФ	61, 241
НИИ экспериментальной диагностики и терапии опухолей РОНЦ	150, 241
НИИ ядерной физики Томского ПУ	120, 241
НИИЦ «Кристалл»	119, 241
НИОХ	124, 241
НПП «Буревестник»	105, 163, 165, 241
НПП «Квант»	83, 241
НТК «Институт монокристаллов»	97, 109, 126, 241
ОАО Красцветмет	121, 241
Обнинский институт атомной энергетики НИЯУ «МИФИ»	146, 241
Омский ГУ	71, 140, 183, 241
ООО «Газпром ВНИИГАЗ»	158, 241

ООО «НПО «Спектрон»	62, 105, 115, 123, 163, 241
ООО «Прецизионные технологии»	106, 241
Орловский ГУ	9, 161, 241
Пермский ГУ	15, 114, 161, 225, 241
Пятигорская ГФА	136, 142, 225, 241
РХТУ	41, 99, 140, 183, 241
Самарский ГТУ	17, 38, 55, 108, 115, 141, 224, 241
Саратовский ГУ	17, 24, 43, 49, 70, 72, 93, 97, 102, 135, 142, 151, 152, 160, 161, 165, 186, 187, 190, 191, 224, 241
Северо-Восточный комплексный НИИ ДВО РАН	63, 241
Сибирский ФУ	119, 242
СПбГУ	5, 19, 23, 37, 41, 45, 49, 59, 68, 79, 80, 99, 104, 115, 122, 132, 139, 159, 160, 164, 221, 242
УГТУ-УПИ	118, 121, 242
Уральский ГУ	11, 25, 60, 67, 68, 225, 242
Уральский ГЭУ	27, 35, 36, 136, 163, 242
ФГУ НЦЭСМП	151, 242
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»	57, 104, 166, 167, 178, 222, 242
ФГУП «Российский научно- исследовательский центр чрезвычайных ситуаций»	242
ФГУП «УНИИМ»	172, 177, 225, 242
Фирма «Advanced Chemistry Development»	183, 242
Центр биотической медицины	131, 242
ЦНИГРИ	119, 242