

**Российская академия наук
Отделение химии и наук о материалах**

**Материалы XXIX годичной сессии
Научного совета РАН
по аналитической химии**

Научные достижения в 2003 г.

*Научно-организационная
деятельность НСАХ*

Новые книги

*Международные конференции
2005-2007 гг.*

Москва, 2004

Бюро совета благодарит членов комиссий и отделений совета и организации, представившие материалы в отчет за 2003 г., а также председателей комиссий, участвовавших в составлении отчета.

*Научный совет поздравляет
академика Ю.А. Золотова,
д.х.н. Л.Н. Москвина
и чл.-корр. РАН Б.Я. Спивакова
с получением премии имени В.Г. Хлопина за цикл
исследований «Разработка новых методов разделения
и концентрирования веществ для решения
аналитических, препаративных и технологических задач
радиохимии».*

*Научный совет поздравляет
с получением премий НСАХ РАН 2003 года
профессора А.А. Туманова
за большие заслуги в области разработки методов
определения микроконцентраций веществ и развитие
биологических методов анализа
и профессора А.Л. Якубовича
за развитие ядерно-физических методов анализа.*

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	4
ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ	4
НОВЫЕ РЕАГЕНТЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ	4
ОРГАНИЗОВАННЫЕ СРЕДЫ В АНАЛИЗЕ	5
МЕТРОЛОГИЯ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ АНАЛИЗА; РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА	5
МАТЕМАТИЗАЦИЯ И АВТОМАТИЗАЦИЯ	11
ПРОБООТБОР И ПРОБОПОДГОТОВКА	13
МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	15
МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ И ИДЕНТИФИКАЦИИ.....	15
МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ	15
КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ	21
БИОХИМИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ	22
ТЕСТ – МЕТОДЫ	24
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ	24
ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ.....	33
АНАЛИЗ В ПОТОКЕ	37
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ	39
<i>ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ</i>	<i>39</i>
<i>ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ.....</i>	<i>41</i>
<i>БУМАЖНАЯ И ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ</i>	<i>42</i>
<i>КАПИЛЛЯРНЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ.....</i>	<i>43</i>
<i>ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ</i>	<i>44</i>
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ	45
<i>МЕТОДЫ АТОМНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА.....</i>	<i>45</i>
<i>МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА.....</i>	<i>48</i>
<i>РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ.....</i>	<i>52</i>
МЕТОДЫ ЛОКАЛЬНОГО АНАЛИЗА И АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ	54
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ.....	56
ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ И РАДИОАНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ	57
АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ	60
АНАЛИЗ ВАЖНЕЙШИХ ОБЪЕКТОВ	63
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	63
БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ	67
ПРИРОДНЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА, ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ПОЛИМЕРЫ	70
БИОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕДИЦИНСКИЕ ОБЪЕКТЫ, ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЕ ПРЕПАРАТЫ	72
ПИЩЕВЫЕ ПРОДУКТЫ И КОРМА.....	76
ОБЪЕКТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	77
СПЕЦИАЛЬНЫЕ ОБЪЕКТЫ АНАЛИЗА (ТОКСИЧНЫЕ, РАДИОАКТИВНЫЕ, ВЗРЫВЧАТЫЕ И ЛЕГКОВОСПЛАМЕНЯЮЩИЕСЯ ВЕЩЕСТВА, КОСМИЧЕСКИЕ ОБЪЕКТЫ И Т.П.)	85
НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ	ОШИБКА! ЗАКЛАДКА НЕ ОПРЕДЕЛЕНА.
НОВЫЕ КНИГИ.....	ОШИБКА! ЗАКЛАДКА НЕ ОПРЕДЕЛЕНА.
КОНФЕРЕНЦИИ.....	ОШИБКА! ЗАКЛАДКА НЕ ОПРЕДЕЛЕНА.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Общие теоретические основы

В МГУ совместно с НИФХИ успешно применен к расчету строения и свойств ряда комплексов железа и никеля с азотсодержащими реагентами ранее разработанный гибридный молекулярно-механический/квантово-химический метод; развит и использован для параметризации метода молекулярной механики в отношении комплексов различных реагентов метод “выравнивания сил на атомах”.

На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ на базе квантовохимических расчетов определены значения энтальпии и свободной энергии сродства тиофенолят-анионов к протону (РА). Установлены корреляции r_{Ka} тиофенолов с РА.

Новые реагенты и исследование равновесий

В МГУ на кафедре АХ изучены кислотно-основные равновесия 3-(2-тиазолилазо)-2,6-диаминопиридина (ТАДАП) в воде и 14 органических растворителях, определены спектральные характеристики и рассчитаны константы кислотности всех протонированных форм. Установлена и объяснена зависимость кислотности от природы растворителя. Спектрофотометрически изучено равновесие между аминоктоидной и иминогидразонной формами, исследована димеризация реагента.

На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ совместно с СВРХБЗ изучены сольватохромные эффекты в растворах полиметиновых реагентов в 20 растворителях. Установлено, что максимальные сольватохромные эффекты проявляются в растворителях с высокой нуклеофильностью (ДМСО, пиридин).

На кафедре АХ Уральского ГУ продолжены исследования производных N-арил-3-аминопропионовых кислот как аналитических реагентов. Синтезирована и исследована N-(2-карбамоилэтил)антралиловая кислота. Для этого реагента изучены протолитические равновесия и комплексообразование с ионами Cu(II); предложена модель комплексообразования, проведены синтез и рентгеноструктурный анализ комплекса меди.

На кафедре АХ СПбГУ предложен новый органический реагент из класса солей тетразолия для фотометрического определения мышьяка и сурьмы – 5-(1,3-бенадиоксол-5-ил)-2-(4-иодфенил)-3-фенил-2Н-тетразолия хлорид, превосходящий по коэффициентам молярного поглощения образующихся с аналитами фотометрируемых соединений известные аналоги

На кафедре АХ Ростовского ГУ выполнено экспериментально-теоретическое исследование ряда иодогалогенидов органических азот- и фосфорсодержащих катионов. Проведен синтез новых соединений, выполнены квантово-химические расчеты и установлена связь между структурой органических галогенидов и их способностью к образованию координационных соединений с элементарным иодом в растворе и в твердом состоянии. Исследовано взаимодействие дииодбромидов органических катионов с иодкоординирующими органическими растворителями, диспропорционирование полигалогенидов. Кристаллические структуры ранее неизвестных соединений исследованы методом рентгеноструктурного анализа.

Организованные среды в анализе

Саратовский ГУ, кафедра АХ и ХЭ. Установлено, что для реакций взаимодействия нитрит-иона с ароматическими аминами в мицеллах анионных ПАВ характерно три типа эффектов: явление “мицеллярного катализа”, повышение агрегативной устойчивости растворов и наличие гиперхромных изменений в электронных спектрах поглощения. Дана интерпретация наблюдаемых эффектов; развит подход к оптимизации определения нитрит-ионов с ароматическими аминами, основанный на направленном изменении с помощью мицелл аПАВ интенсивности аналитического сигнала и его стабильности во времени. Изучены таутомерные равновесия 5-гидрокси-6-метилурацила в водно-этанольных средах и мицеллярных растворах анионных, катионных и неионных ПАВ; наибольшее влияние оказывают катионные и неионные ПАВ. **Совместно с кафедрой АХ Воронежской ГТА** изучено влияние природы органических оснований и мицелл ПАВ на флуоресценцию ионов европия (Ш), сенсibilизированную пятью тетрациклиновыми антибиотиками. Интенсивность сенсibilизированной флуоресценции хелатов заметно возрастает в присутствии триоктилфосфиноксида и фенантролина, а также в мицеллах додецилсульфата и додецилбензолсульфоната натрия.

Метрология и стандартизация анализа; разработка стандартных образцов состава

В Уральском ГЛТУ исследована система испытаний продукции целлюлозно-бумажной промышленности по показателям ее химического состава, физико-химических и механических свойств, по критерию согласованности трех видов точности результатов испытаний: вытекающей из требований стандартов на продукцию, нормируемой стандартами на методы анализа и испытаний свойств, и фактически обеспечиваемой. Установлено, что требование согласованности во многих случаях не выполняется, формулировки показателей, характеризующих случайные погрешности, неоднозначны, применение способов и средств контроля систематических погрешностей (доказательства правильности результатов) в стандартах на методы анализа и испытаний не предусмотрено, и они в лабораториях отрасли обычно не используются. Оценены экономические последствия такой ситуации, сформулированы рекомендации по ее улучшению.

Уральский ГЭУ. Совместно с Томским политехническим университетом и Кубанским государственным университетом разработан проект ГОСТ Р “ВОДА ПИТЬЕВАЯ. Определение содержания элементов методом инверсионной вольт-амперометрии”. Стандарт устанавливает инверсионно-вольтамперометрический метод измерения массовой концентрации токсичных элементов: висмута, кадмия, марганца, мышьяка, меди, ртути, свинца, сурьмы и цинка в различных типах вод (питьевых, природных, поверхностных и подземных водоисточников). Разработанный метод может применяться и для целей сертификации.

На основании новых требований ГОСТ Р ИСО 5725 (1-6)-2002 “Точность (правильность, прецизионность) методов и результатов измерений” проведена метрологическая экспертиза материалов по разработке методик и получены свидетельства Госстандарта об аттестации методик определения молибдена, мар-

ганца, мышьяка в водах, свинца и олова в консервах, мышьяка в пищевых продуктах.

Уральский НИИ метрологии. В целях совершенствования основных элементов метрологического обеспечения аналитического контроля разработаны

- рекомендация к внутреннему контролю качества результатов количественного химического анализа, включающая регламентацию основных положений, которыми следует руководствоваться при организации внутреннего контроля качества результатов анализа, определение номенклатуры показателей качества результатов анализа и регламентацию основных алгоритмов их установления, регламентацию основных алгоритмов внутреннего контроля качества результатов анализа;

- первая редакция проекта ГОСТ Р “ГСИ. Методики определения состава и свойств проб вод. Общие требования к разработке”. Проект документа подготовлен к рассылке на отзыв членам ТК 53;

- документ, устанавливающий основные требования к испытательным лабораториям в системе ОАО АК “Транснефть”.

В целях совершенствования основных элементов системы обеспечения единства измерений в области количественного химического анализа разработаны рекомендации по межгосударственной стандартизации, одобренные и утвержденные Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации:

- “Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа”;

- “Образцы для контроля точности результатов испытаний пищевой продукции. Общие положения”;

- “Оценка качества работы испытательной лаборатории пищевых продуктов и продовольственного сырья. Методика внешнего контроля точности результатов испытаний”;

- “Проверка пригодности к применению в лаборатории реактивов с истекшим сроком хранения по результатам внутрилабораторного контроля точности измерений”;

- “Смеси аттестованные. Общие требования к разработке”.

Проведена метрологическая экспертиза 6 проектов государственных стандартов Российской Федерации (ГОСТ Р), а также проектов межгосударственных стандартов (ГОСТ) на методы контроля состава питьевой, природной воды, пищевых продуктов и продовольственного сырья.

Осуществлен комплекс работ по формированию сети координаторов межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ) состава и свойств веществ (материалов) и объектов окружающей среды:

- подготовлен проект приказа Госстандарта России, касающийся оценки компетентности организаций – координаторов МСИ состава и свойств веществ (материалов) и объектов окружающей среды, определяющий персональный состав комиссии по оценке технической компетентности координаторов и закрепляющий за ФГУП “УНИИМ” функции научно-методического центра по организации и проведению МСИ состава и свойств веществ (материалов) и объектов окружающей среды;

- разработан и утвержден Госстандартом России документ “Порядок проверки компетентности организаций, претендующих на признание в качестве ко-

ординаторов проведения межлабораторных сравнительных испытаний состава и свойств веществ (материалов) и объектов окружающей среды”;

- организована комиссия по оценке компетентности координаторов и проведено ее заседание, на котором принято решение о признании первых четырех координаторов МСИ в области экоаналитического контроля: УНИИМ, г. Екатеринбург; ЗАО “РОСА”, г. Москва; Ярославский филиал ФГУ “СИАК по Центральному региону”, г. Ярославль; ЦИНАО (ВНИИА), г. Москва.

Осуществлены анализ и обобщение результатов МСИ, проведенных в 2002 г.:

- всероссийских МСИ среди аккредитованных испытательных лабораторий пищевой продукции;
- МСИ среди аккредитованных испытательных лабораторий нефтепродуктов.

Организованы всероссийские и региональные МСИ 2003 г. среди испытательных лабораторий пищевой продукции. МСИ проводятся с использованием разработанных образцов для контроля качества минеральной воды, сока, сухарей (всероссийские МСИ), водки (региональные МСИ).

Для использования в системе Федерального управления “Медбиоэкстрем” разработаны окончательная редакция документа “Проверка лабораторий на качество проведения измерений (испытаний) и типовые документы “Положение об аккредитованной клинико-диагностической лаборатории”, “Руководство по качеству аккредитованной клинико-диагностической лаборатории”.

В (центров) УНИИМ действует как Научно-методический центр. Им разработаны предложения о порядке взаимного признания аккредитации лабораторий в Системе сертификации работ по охране труда в организациях, предложения по структуре Российской системы аккредитации и функциях ее участников, учитывающие 10-летний опыт действующих в России Систем аккредитации и предусматривающие возможность их функционирования по единым правилам Российской системы аккредитации, проведены работы по контролю за деятельностью 15 органов по аккредитации аналитических лабораторий.

В качестве органа по аккредитации аналитических лабораторий (центров) УНИИМ проведены работы по аккредитации 53 аналитических лабораторий (центров), по инспекционному контролю за деятельностью аккредитованных лабораторий и инспекционному контролю с расширением области аккредитации 148 аккредитованных лабораторий; по аккредитации на новый срок 64 лабораторий.

В области метрологического обеспечения средств измерений проведены испытания трех типов анализаторов состава и свойств веществ и материалов для целей утверждения типа средств измерений и внесения в Государственный реестр средств измерений; поверено 65 приборов, используемых в области аналитического контроля; аттестовано 20 единиц испытательного оборудования в соответствии с ГОСТ 8.568; разработано и утверждено три нормативных документа, регламентирующих первичную и периодическую поверку средств измерений.

В области совершенствования метрологического уровня методик анализа проведена аккредитация 5 метрологических служб юридических лиц на право аттестации методик анализа в сфере распространения государственного метрологического контроля и надзора. Проведена аттестация более 250 методик контроля состава сточных, очищенных сточных, природных, питьевых вод, воздушных промышленных выбросов, воздуха рабочей зоны, атмосферного воздуха, почв, донных отложений, твердых и

жидких отходов, горных пород; состава готовой продукции, сырья, полуфабрикатов, материалов различных производств; состава пищевых продуктов, продовольственного сырья, биологических и растительных объектов, лекарственных препаратов. Аттестация осуществлена путем проведения метрологической экспертизы материалов по разработке методик.

Проведена метрологическая экспертиза и аттестация 8 методик анализа для использования в организациях и учреждениях Федерального управления "Медбиоэкстрем". Проведена метрологическая экспертиза и аттестация 5 методик анализа для использования в лечебных учреждениях Управления здравоохранения г. Новоуральска Свердловской обл.

Ассоциация аналитических центров "Аналитика". Продолжает функционировать Система аккредитации аналитических лабораторий Госстандарта России. По состоянию на 12.11.2003 в реестр Системы внесено 2396 аналитических лабораторий.

ГИРЕДМЕТ. Проведена аттестация шести методик количественного химического анализа; выполнены аттестационные анализы государственных стандартных образцов состава редкоземельных элементов; подготовлена окончательная редакция ГОСТ "Золото. Методы анализа".

ВИМС. Органом аккредитации ВИМС аккредитовано в 2003 году 15 комплексных аналитико-минералогических лабораторий Министерства природных ресурсов РФ, 7 гидрохимических лабораторий и 25 лабораторий других ведомств, осуществляющих экологический контроль и мониторинг объектов окружающей среды.

Разработаны и утверждены отраслевые нормативные документы:

- Отраслевые стандартные образцы элементного состава твердых негорючих полезных ископаемых и горных пород (**ВИМС**).
- Отраслевые стандартные образцы фазового состава и свойств минералов твердых негорючих полезных ископаемых и горных пород (**ВИМС**).
- Нормы точности при анализе подземных вод (**ВСЕГИНГЕО**).
- Разработка, аттестация и утверждение методик анализа природных (подземных, поверхностных) вод (**ВСЕГИНГЕО**).

Завершено создание научно-методической и нормативной базы для использования мессбауэровской спектроскопии в практике геолого-минералогических и технологических исследований, обеспечивающих определение минеральных форм железа и олова (**ВИМС**).

ФГУП "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева" разработал методы воспроизведения и передачи размера единицы содержания этанола в воздушной среде и комплект документов с учетом требований ГОСТ, включающий

- методику определения массовой доли этанола в водных растворах гравиметрическим методом, обеспечивающую получение эталонных образцов состава водных растворов этанола с действительными значениями массовой доли этанола в диапазоне от 0,02 % до 10 % с относительным значением расширенной неопределенности от 0,05 % до 0,1 % (при коэффициенте охвата 3);

- методику определения массовой доли этанола в водных растворах с использованием газового хроматографа, обеспечивающую измерение массовой доли этанола в диапазоне от 0,02 % до 10 % с относительным значением расширенной неопределенности от 0,3 % до 0,5 % (при коэффициенте охвата 2);

- методику поверки высокоточных (доказательных) анализаторов паров этанола в выдыхаемом воздухе.

Проведена проверка метрологических характеристик эталона единицы удельной электрической проводимости растворов ГЭТ 132-90. Проверка подтвердила соответствие метрологических характеристик эталона требованиям нормативной документации. Диапазон значений удельной электрической проводимости жидкостей, в котором воспроизводится единица, составляет от 0,1 до 50 См/м. Эталон обеспечивает воспроизведение единицы со средним квадратическим отклонением результата измерений (S_o), не превышающим $5 \cdot 10^{-5}$ при 6 независимых наблюдениях. По результатам проведенных исследований оформлено Свидетельство об аттестации.

Проведено исследование эталона единиц показателя преломления твердых тел в составе группового эталона ГЭТ 138-90. Выполнены измерения показателя преломления меры, входящей в состав эталона и предназначенной для контроля стабильности эталона на длине волны стабилизированного He-Ne лазера 0,633 мкм и на длинах волн 0,480 мкм и 0,467 мкм лампы с наполнением Cd^{114} . Установлено, что СКО результатов измерений для меры показателя преломления для указанных длин волн не превышает $1 \cdot 10^{-6}$, что соответствует паспортным значениям эталона.

Лаборатория гидрохимии и химии атмосферы ЛИИ СО РАН совместно с лабораторией химической экологии водных сред ИНХ СО РАН в рамках проекта “Аэрозоли Сибири” участвовала в межлабораторной интеркалибрации методов анализа ионного состава атмосферных осадков и аэрозолей. Проведено межлабораторное сопоставление результатов определения ионного состава искусственных проб атмосферных осадков (АО) и естественных проб атмосферных аэрозолей (АА). Две пробы искусственных кислых дождей с разной концентрацией анализируемых ионов были предоставлены Центром кислотных выпадений (ADORC), Ниигата, Япония, в рамках международного проекта по программе сети мониторинга кислотных выпадений в Восточной Азии (Acid Deposition Monitoring Network in East Asia EANET). Атмосферные аэрозоли отбирали на стационарных пунктах наблюдений вблизи пос. Ключи и пос. Карасук Новосибирской области при прокачке воздуха в течение суток через фильтры АФА-ХА и Whatman. На первом этапе оценивались характеристики методов анализа водных растворов как таковых, на втором – приемы получения водных вытяжек АА, отобранных на фильтры из разных материалов. Было показано, что методы анализа водных растворов, используемые в обеих лабораториях, при содержании ионов на уровне их концентрации в атмосферных осадках, позволяют получить достаточно надежные данные. Погрешность определения не превышает 10 % отн.

Кубанский ГТУ, кафедра стандартизации, сертификации и аналитического контроля. Проанализировано метрологическое обеспечение определения кислотного числа пищевых растительных масел методом потенциометрического титрования в водном растворе этилового спирта. Результаты двухфакторного дисперсионного анализа свидетельствуют о влиянии природы растительного масла на точность определения кислотного числа титриметрическим методом как с визуальной, так и потенциометрической индикацией конца титрования. Наибольшую сходимость с результатами стандартного метода показал дифференциальный модифицированный метод потенциометрического титрования.

Разработка стандартных образцов. *Уральским НИИ метрологии* разработаны государственные стандартные образцы состава растворов ионов сурьмы; растворов гидрокарбонат-ионов; растворов токсичных микропримесей в этиловом спирте (совместно с ГНУ “ВНИИПБТ”); растворов токсичных микропримесей в водно-спиртовой смеси (совместно с ГНУ “ВНИИПБТ”). Стандартные образцы разработаны для метрологического обеспечения результатов анализа природных поверхностных и сточных вод, этилового спирта и водки.

ФГУП “ВНИИМ им. Д.И. Менделеева” Созданы и внесены в Государственный реестр государственных стандартных образцов России новые типы ГСО, предназначенные для поверки и градуировки

- средств измерений, применяемых при определении компонентного состава промышленных и транспортных выбросов;
- составов газовых смесей H_2S-N_2 ; NO_2-N_2 ; SO_2-N_2 ; $NO-N_2$; $CO-CO_2-C_3H_8-N_2$;
- для поверки и градуировки хроматографов, применяемых при определении компонентного состава газов, растворенных в масле электросилового оборудования,
- состава газовых смесей $CH_4-C_2H_6-C_2H_4-C_2H_2-H_2-CO-CO_2-O_2-N_2-He$ и $CH_4-C_2H_6-C_2H_4-C_2H_2-H_2-CO-CO_2-O_2-N_2-Ar$.

ГНЦ РФ ВНИИМ. В 2003 г. разработан и аттестован как государственный стандартный образец состава закиси-оксида урана на содержание урана ГСО 8363-2003. Аттестованное значение СО: массовая доля урана общего 84.784 %. Абсолютная погрешность аттестованного значения СО: ± 0.016 %, м.д. при $P=0.95$. Данный стандартный образец выпущен как российский СО высшего ранга для разрушающих методов анализа, погрешность его аттестованного значения соизмерима с погрешностью международного стандартного образца состава закиси-оксида урана CRM-129 производства NBL (США). **Совместно с УНИИМ** разработан и находится в стадии утверждения ГОСТ «Стандартные образцы системы государственного учета и контроля ядерных материалов». Стандарт распространяется на СО ядерных материалов, предназначенные для метрологического обеспечения измерений и устанавливает порядок их разработки, утверждения, регистрации, выпуска и применения.

УГТУ-УПИ. Кафедра ФХМА. Изготовлены, аттестованы и внесены в государственный реестр утвержденных типов стандартные образцы состава раствора ионов тория (IV), европия (III), самария (III), диспрозия (III), гадолиния (III) и урана (VI). Образцы предназначены для контроля погрешностей методик определения, градуировки, поверки, калибровки средств измерений, используемых для определения концентрации ионов элементов в водных растворах методами титриметрического, фотометрического, атомно-эмиссионного и масс-спектрального анализа.

Иркутский ГУ. Разработана технология создания синтетических СО состава атмосферных аэрозолей и предложен алгоритм определения их метрологических характеристик с использованием неdestructивного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) (отправлена заявка на изобретение). С помощью указанных СО проведены метрологические исследования атомно-абсорбционного (гостирующая методика ААА) и рентгенофлуоресцентного определения Fe, Cu, Pb, Zn, Mn и Cr в атмосферных аэрозолях, собранных на фильтр. Установлено влияние химического состава аэрозолей на результаты ААА. Показано, что систематические погрешности в результатах ААА обусловлены неполным разложе-

нием некоторых соединений указанных металлов и сорбцией Fe, Cu и Pb на осадке SiO₂; результаты РФА значимых систематических погрешностей не содержат.

ЦНИИГеолнеруд. Разработаны стандартные образцы элементного и фазового состава «каолин» и «тальк». СО проходит аттестацию.

Математизация и автоматизация

Результаты выполненных исследований свидетельствуют о дальнейшем продолжении работ в области применения математических методов и ЭВМ химиками-аналитиками и развития этих методов в следующих направлениях.

Создание методологии применения компьютерных методов в аналитической химии. В лаборатории молекулярного моделирования и спектроскопии ГЕОХИ РАН сформулированы основы теории распознавания образов в результате последовательности структурно–изомерных превращений сложных молекулярных систем, в том числе супрамолекулярных. Показано, что молекулярные системы способны решать логические задачи с использованием нечётко заданной входной информации. Результат имеет значение не только для развития нового научного направления – молекулярной логики, но и указывает на возможность создания органических реагентов принципиально нового типа.

В последние годы во всем мире резко возрастает интерес к изучению процессов в молекулах как систем, способных принимать, записывать и преобразовывать входную информацию, в том числе и нечётко заданную. Интерес этот вызван общей идеей создания элементной базы для компьютеров не на основе кристаллов, а на основе молекул. Это новое научное направление получило название молекулярной логики или молекулярной информатики. Сейчас закладываются теоретические основы такого направления с целью понять не только физику соответствующих процессов, но и создать алгоритмы и программы для ЭВМ, пригодные для проведения массовых компьютерных экспериментов. Среди логических процессов важнейшим является процесс распознавания образов. Нами разработана теория распознавания образов молекулами, предложена система уравнений, позволяющая рассчитывать кинетику процесса и оценивать вероятность конечного результата. Показано, что весь процесс связан с последовательностью структурно–изомерных превращений. Помимо своего общего значения, полученный результат указывает на возможность создания органических аналитических реагентов принципиально нового типа, которые могут быть применены в системах типа “искусственный нос”, “искусственный язык”, для группового определения элементов и др.

Создание и модернизация комплексов программ обработки аналитической информации. На кафедре А и ФХ Челябинский ГУ предложен новый способ отыскания конечной точки потенциометрического титрования, основанный на применении теоремы о среднем интегрального исчисления. При замене вблизи КТТ интегрирования кривой ошибок титрования суммированием получают приближенное выражение интеграла в виде известной формулы для взвешенного среднего. Вычисляют объем титранта в КТТ по формуле взвешенного среднего, где в качестве весовых множителей выступают первые разности потенциалов, затем уточняют системой поправок. При таком подходе возможно

уменьшение случайной ошибки титрования до сотых долей процента. Алгоритм метода реализован в виде простой вычислительной программы.

Чувашский ГУ. Предложен расчетный метод определения точки эквивалентности в амперометрическом титровании с использованием уравнения Делакса, что позволяет исключить операцию титрования и связанную с ней графическую ошибку. Метод апробирован при определении воды в органических растворителях, при йодометрическом определении ряда фармацевтических препаратов.

МГУ, кафедра АХ. Проведен анализ большой совокупности данных о коэффициентах распределения органических веществ в системе вода–органический растворитель (40 растворителей), проведена классификация растворителей (методы: анализ главных компонент, нелинейное картирование, кластерный анализ).

Новый метод анализа данных – метод опорных векторов (Support Vector Machines, SVM) - применен к ряду химических задач, в частности, к задаче выявления структурных фрагментов, ответственных за селективное связывание лиганд–металл, и к задаче классификации “активное–неактивное соединение” в различных приложениях.

Разработано оригинальное программное обеспечение, позволяющее существенно расширить аналитические возможности компьютеризованной инверсионной вольтамперометрии.

Использование ЭВМ для решения отдельных задач в различных областях аналитической химии. Саратовский ГУ, кафедра АХ и ХЭ; Саратовский ГАУ, кафедра химии; ГЕОХИ РАН. Квантово-химическими методами по комплексу программ “LEV” (ГЕОХИ РАН) оценена возможность реализации различных вариантов геометрического строения первичных ароматических диаминов, исследовано распределение σ и π электронной плотности в молекулах диаминов, распределение молекулярного электростатического потенциала вокруг молекул, определены наиболее вероятные каналы сближения с ароматическими альдегидами – аналитическими реагентами на первичные ароматические диамины. Построены ряды реакционной способности альдегидов по отношению к первичным ароматическим диаминам, которые нашли экспериментальное подтверждение.

Саратовский ГУ, кафедра АХ и ХЭ. Осуществлено квантово–химическое изучение аналитических реакций азосочетания 1-нафтиламина с катионами 1-нафтилдиазония и 4-сульфофенилдиазония. Доказано, что реакции являются орбитально–контролируемыми и их региоселективность однозначно определяется термодинамикой интермедиатов – σ комплексов, а также влиянием водной среды. Последняя обуславливает высокую позиционную селективность, обеспечивая выбор одного из двух возможных реакционных каналов, предсказанных на основе квантово-химических расчетов изолированных молекулярных систем, в результате чего азосочетание протекает по положению 4 молекулы 1-нафтиламина. Кроме того, водная среда осуществляет селекцию аналитических форм – протонированных продуктов азосочетания, имеющих хинонгидразонное строение. На основе квантово-химического исследования проведено сравнительное обсуждение аналитических характеристик двух названных реакций азосочетания.

Воронежский ГУ, кафедра АХ. Решена задача дискриминации и классификации аренов (бензол, анилин и толуидины) по многомерным данным пьезок-

варцевого микровзвешивания и использованием 14-ти сенсорного детектора “электронный нос”. Результаты дискриминантного анализа сопоставимы с данными, полученными в результате апостериорных сравнений средних по Шеффе.

Создана математическая модель электродиализа, описывающая разделение ионных и молекулярных растворов с учетом взаимного влияния процессов, протекающих в секциях деионизации концентрирования.

Развита микроскопическая теория ионного обмена. Рассчитана структура сульфокатионообменника и установлен механизм элементарного транспортного акта при ионном обмене. Установлено, что определяющим фактором в потенциальном барьере является водородная связь между гидратными молекулами воды.

На кафедре неорганической химии Чувашского ГУ разработан пробный файл-фрагмент будущей базы данных по использованию химических эффектов при решении творческих задач и проблем в области химии, химической экологии и экологического мониторинга. Файл содержит данные о методах их применения в 600 патентах. Он снабжен поисковой системой с помощью 70 ключевых слов – видов химических эффектов, кодов МПК и поиска задач-аналогов по методике применения химических эффектов. Подготавливается расширение базы данных до 3000-5000 патентов. Файл-фрагмент предлагается для испытаний всем желающим с целью его критической оценки (Доцент Чувашского ГУ Михайлов В.А., e-mail: mikhailov@chuvsu.ru).

Пробоотбор и пробоподготовка

Отбор и подготовка проб являются самостоятельными стадиями анализа и часто определяют его результат, но редко рассматриваются в отрыве от всей аналитической схемы. Поэтому вопросы пробоподготовки рассматриваются и в других разделах отчета, в частности, связанных с анализом различных объектов.

В **ГЕОХИ РАН** с целью исследования воздействия микроволнового излучения на реакционные системы предложена математическая модель кинетики химической реакции окисления органических веществ азотной кислотой, протекающей под воздействием излучения в закрытом объеме. Дано теоретическое обоснование предложенного ранее динамического метода определения энергии активации из экспериментальной экспоненциальной зависимости давления в системе от обратной температуры реакционной смеси. Рассмотрена возможность использования модели при расчете реакций нулевого порядка, которым соответствуют большинство реакций окисления нерастворимого органического вещества, т.е. основная часть аналитических приложений, а также реакций псевдопервого и второго порядка, протекающих в условиях микроволнового нагрева. Подтверждена возможность моделирования и прогноза условий микроволнового окисления органических матриц минеральными кислотами с целью оптимизации подготовки анализируемых веществ к инструментальному определению неорганических компонентов.

В рамках разработки комбинированных схем анализа нетрадиционного платиносодержащего сырья в **ГЕОХИ РАН** изучена принципиальная возможность окисления природного органического вещества различной степени метаморфизованности в растворах неорганических кислот в условиях микроволново-

го нагрева. Получены данные о зависимости полноты окисления органических веществ и остаточных содержаниях продуктов окисления в получаемом растворе от состава реакционной смеси. Исследовано поведение индивидуальных комплексных соединений палладия и платины в условиях термического и микроволнового воздействия. Сопоставлена полнота извлечения металлов азотсодержащими сорбентами ряда ПОЛИОРГС после предварительной обработки растворов комплексов при одинаковых температурах в зависимости от времени под действием излучения и в его отсутствие, что позволило выделить вклад микроволнового излучения в ускорение реакции. Исследовано влияние на характер взаимодействия “металл – сорбент” реакционных сред, типичных для аналитических операций, используемых при подготовке проб реальных объектов к анализу. Изучен состав получаемых концентратов. Показана возможность прямого анализа концентратов методом РФА и растворенного под воздействием излучения концентрата – методами ЭТААС, АЭС-ИСП, МС-ИСП. На основании проведенных исследований предложена схема определения благородных металлов в рудах и технологических объектах. В *Институте монокристаллов НАН Украины* разработан двухстадийный метод вскрытия сцинтилляционных монокристаллов – вольфраматов кадмия и свинца – перед определением в них микропримесей спектроскопическими методами. В результате кратковременного кипячения измельченной пробы с хлороводородной кислотой вольфрамат кадмия (свинца) разлагается с образованием осадка гидратированной вольфрамовой кислоты и переходящего в раствор хлорида кадмия (свинца). Затем продукты кислотного разложения растворяют при нагревании в растворе цитрата аммония и комплексона III с рН 7.5...8.0. В этих условиях благодаря образованию растворимых комплексов W(VI) с EDTA и цитрат-ионами удаётся получить гомогенный раствор, пригодный для последующего анализа.

В *НИИ химии СпбГУ* подтверждено образование фосфина в условиях высокотемпературного некаталитического гидрогенолиза фосфорсодержащих органических соединений. С использованием модельных соединений этого класса проведена оптимизация условий гидрогенолиза, что является основанием для создания разведочного метода определения содержания общего и органического фосфора в различных объектах.

Несмотря на значимость пробоподготовки, в исследованиях российских аналитиков ей уделяется традиционно мало внимания. Между тем мы все чаще сталкиваемся с проблемами в этой области при использовании современных инструментальных методов определения, требующих получения исследуемых компонентов в определенном состоянии. Видимо, активное развитие работ в области пробоподготовки, в первую очередь с использованием микроволновых систем, произойдет только при существенном улучшении оснащения наших лабораторий современным оборудованием – так же, как это случилось в мировой аналитической практике.

МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Методы обнаружения и идентификации

СПбГУ, НИИХимии, лаборатория газовой хроматографии. Предложен новый подход для объяснения различий температур кипения изомерных органических соединений на основании равенства их внутримолекулярных колебательных и вращательных энергий, которое может достигаться при разных температурах. Из такой посылки следует оригинальный способ расчета температур кипения, который применим при наличии экспериментальных данных для хотя бы одного из изомеров характеризуемых веществ, а также возможности предсказания порядка газохроматографического элюирования изомеров, что эквивалентно их идентификации.

ИК СО РАН. В области теории безэталоного стехиографического метода определения фазового состава сложных многоэлементных многофазовых веществ и материалов (метод дифференцирующего растворения, метод ДР) проведен детальный анализ факторов и зависимостей, определяющих и характеризующих разделительную способность процессов растворения смесей фаз в условиях динамического режима. Введено представление об их селективности и эффективности. Экспериментально установлено, что в условиях динамического режима растворения с разной скоростью проходят два параллельных процесса растворения фаз: инконгруэнтный (1) и конгруэнтный (2). При более мягких условиях растворения с большей скоростью проходит процесс (1), при жестких – процесс (2). Проведение растворения в жестких условиях позволяет перевести процесс из (1) в (2). Разработаны методики безэталоного стехиографического обнаружения и определения кристаллических и аморфных фаз постоянного и переменного состава в твердых многоэлементных многофазовых катализаторах, сорбентах, а также в функциональных материалах со специфическими химическими и физическими свойствами. Исследовано более 20-ти систем различного элементного и фазового состава.

Методы разделения и концентрирования

Сорбция. На кафедре АХ МГУ для концентрирования гидрофобных веществ из водных растворов предложены новые фторопластовые сорбенты. Определены кинетические и термодинамические параметры сорбции нафталина, бифенила и аценафтена. Рассчитаны оптимальные условия извлечения веществ, найдены условия десорбции. Показана возможность проточного сорбционно-хроматографического определения нафталина, бифенила и аценафтена в водных растворах. Разработан сорбционно-спектрофотометрический метод определения нафталина в водах.

Исследована сорбция фенолкарбоновых кислот бензойного и коричневого ряда на пенополиуретанах (ППУ), пенополиуретане, модифицированном триоктиламином (ТОВА), и сверхсшитом полистироле MN-200 в зависимости от времени контакта фаз, pH и солевого состава раствора, концентрации кислоты, строения кислоты и полимерного звена пенополиуретана. Установлено, что при сорбции на пенополиуретанах коэффициенты распределения фенолкарбоновых кислот линейно зависят от их гидрофобности, тогда как при сорбции на сверхсши-

том полистироле наряду с гидрофобными взаимодействиями значительный вклад в сорбцию вносят π - π -взаимодействия. Показано, что ППУ, модифицированный ТОА, и сверхсшитый полистирол можно использовать для группового концентрирования фенолкарбоновых кислот. Разработана методика группового динамического концентрирования фенолкарбоновых кислот на микроколонке, заполненной сверхсшитым полистиролом, с последующим определением индивидуальных соединений в элюате методом капиллярного зонного электрофореза.

Оптимизированы условия извлечения молибденовых гетерополиоксидов кремния и фосфора в виде гидрофобных ионных ассоциатов с триоктиламином на парафинизированных целлюлозных фильтрах из водных растворов для последующего рентгенофлуоресцентного определения кремния и фосфора на поверхности фильтров. Разработан высокочувствительный сорбционно-спектроскопический способ определения фосфора в виде молибдованадофосфорной гетерополиоксидной кислоты (МВФК), заключающийся в сорбции МВФК пенополиуретаном, восстановлении сорбированного соединения аскорбиновой кислотой в фазе сорбента и дальнейшем определении с помощью спектроскопии диффузного отражения.

На кафедре АХ Воронежского ГУ начаты работы по получению сорбентов, позволяющих селективно разделять смеси биологически активных веществ. Предложен способ модификации, заключающийся во введении мономера N-винилпирролидона в фазу сорбента с последующей полимеризацией под действием рентгеновского или γ -излучения. Показано, что модификация некоторых сорбентов поливинилпирролидоном и его производными делает возможным извлечение аминокислот из белковых гидролизатов с высокой селективностью. Установлено, что модифицированный Стиросорб может применяться для разделения нуклеиновых и аминокислот. Впервые отмечено, что аномальный вид кинетических кривых поглощения аминокислот и изменения объема гранул сорбентов обусловлен колебательным характером сорбции цвиттерлитов ионитами. Получены эффективные коэффициенты диффузии и кинетические коэффициенты, характеризующие особенности массопереноса аминокислот в ионообменной системе. Изучена сорбция фенилаланина и цистеина на сульфокатионитах при их совместном присутствии в растворе. Установлено влияние соотношения аминокислот в растворе на их сорбционные характеристики. Роль межфазного переноса растворителя определяется гидрофильной и гидрофобной составляющей гидратации аминокислот.

В ИХТРЭМС КНЦ РАН изучены сорбционные свойства аминокарбоксильного волокна АВКВАПАН. Рассчитаны коэффициенты распределения около двадцати ионов металлов в системах водные растворы - ПАН-волокно, получены их зависимости от рН водного раствора, изучено матричное влияние соединений лития на извлечение ионов металлов из водно-солевых растворов (при солевом фоне до 20 г/л), подобран состав элюентов. Разработан и апробирован на реальных объектах - чистых хлориде и карбонате лития - метод группового извлечения загрязняющих примесей на АКВАПАН с их последующим определением методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией

На кафедре АХ Красноярского ГУ исследованы сорбционные свойства силикагелей, химически модифицированных одновременно меркапто- и аминогруппами, N-аллил-N'-пропилтиомочевинной (АТМС) и меркаптопропилгруппа-

ми. Показано, что силикагели, химически модифицированные одновременно меркапто- и аминогруппами, количественно извлекают осмий (VIII, VI), рутений (III, IV) и золото (III) из растворов HCl. Установлено, что направление взаимодействия иона благородного металла с функциональной группой сорбента зависит от степени его окисления, кислотности среды и температуры. С применением ЭПР и низкотемпературной люминесценции показано, что в фазе сорбента рутений и золото находятся в степени окисления +3 и +1 соответственно. Кремнезем, химически модифицированный АТМС, использован для разработки методики определения платины и рения в катализаторе на основе алюминия. Методика основана на последовательном выделении элементов из раствора и последующем их определении непосредственно в фазе сорбента с использованием низкотемпературной люминесценции (Pt) или спектроскопии диффузного отражения (Re). Разработана методика низкотемпературного сорбционно-люминесцентного определения серебра в природных водах, основанная на его сорбционном выделении при помощи меркаптопропилсиликагеля.

В ИГЕМ РАН синтезированы новые полимерные хелатные сорбенты (ПХС) на основе азо-соединений сополимера стирола с дивинилбензолом макропористой структуры и различных пара-замещенных анилина. Изучены физико-химические и аналитические свойства указанных сорбентов, а также условия хемосорбции золота (III). Установлена количественная корреляционная зависимость между константой ионизации amino-группы (pK_{NH_2}) в составе функционально-аналитической группы сорбента и индукционными константами Гамета (σ_n), позволяющая прогнозировать величины pK_{NH_2} для сорбентов с различными заместителями в пара-положении к amino-группе (CN, SCN и др.).

В Нижнегородском ГУ синтезированы и изучены кадмий-цирконий-фосфатные и стронций-титан-фосфатные ионообменные материалы. Методами прямого и обратного титрования исследована ионообменная емкость полученных материалов, которая оказалась равной 30-33 ммоль-экв/г сорбента, что позволяет использовать их для разделения в ионной хроматографии. **Совместно с ИХВВ РАН** исследована возможность абсолютного "in line" концентрирования примесей в прямом газохроматографическом анализе высокочистых веществ. Концентрирование осуществляется в условиях вогнутой изотермы распределения основного вещества, когда оно образует в колонке бинарную фазу переменной емкости. Показано, что для веществ, элюирующихся сразу после вещества-основы, эффективность капиллярных газохроматографических колонок в 2-3 раза выше достигаемой в условиях линейной изотермы распределения вещества-основы. Несмотря на введение больших проб в капиллярные колонки (0.1-0.5 мкл), наблюдается резкое снижение размывания тыла полосы вещества-основы, что также благоприятствует снижению пределов обнаружения примесей. Метод опробован на примере анализа четыреххлористого углерода, n-пентана и 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтана высокой чистоты. С использованием электронозахватного и фотоионизационного детекторов достигнуты пределы обнаружения примесей на уровне 10^{-6} - 10^{-9} масс. %, что в 10-30 раз лучше приводимых в литературе.

В лаборатории газовой хроматографии НИИ химии СпбГУ совместно с **ИНХС РАН** с целью дальнейшего совершенствования способов сорбционного концентрирования следов органических соединений из газовых и водных сред, а именно для исключения стадии криофокусирования десорбатов в начальных

участках хроматографических колонок, разработана новая конструкция плоских сорбирующих устройств. Подобные сорбирующие элементы сочетают достаточную (по сравнению с устройствами для микротвердофазной экстракции) сорбционную емкость с возможностью их быстрого прогрева до температуры десорбции. Предложен способ оценки эффективности подобных сорбирующих элементов.

На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ исследована роль ПАВ при закреплении водорастворимых органических реагентов (ОР) на поверхности ксерогелей (КГ) из опоки и силикатного клея. Установлено, что катионные ПАВ сорбируются на КГ избирательно, найдены оптимальные условия их сорбции. Показано, что изотермы адсорбции ЦПХ, относятся к L-типу. Оценена роль гидрофобных взаимодействий и водородных связей при сорбции ЦПХ. Построены изотермы адсорбции реагентов группы арсеназо в присутствии ЦПХ, относящиеся к S – типу, что свидетельствует о наличии химического взаимодействия в системе ОР-ЦПХ-КГ. Рассчитаны термодинамические параметры сорбции арсеназо III на КГ в отсутствие и присутствии КПАВ.

На кафедре АХ Дальневосточного ГУ исследованы сорбционные свойства концентрирующих патронов «Диапак» при извлечении некоторых антибиотиков цефалоспоринового и тетрациклинового рядов и левомицитина из разбавленных растворов.

На кафедре АХ Уральского ГУ синтезированы N-(2-карбоксиэтил)хитозаны (КЭХ) с различной степенью замещения, обладающие способностью избирательно сорбировать ионы Cu(II). Изучены их свойства. Для изучения структуры комплекса КЭХ с ионами Cu(II) синтезирован модельный комплекс $[CuMidp(H_2O)]H_2O$, где Midp2- - N-метилиминодипропионат.

Экстракция. *На кафедре АХ МГУ* продолжено исследование экстракционных свойств ионных жидкостей (ИЖ) - бис-трифлилимиды и гексафторфосфата 1-метил-3-бутилимидазолия. Определены коэффициенты распределения ряда соединений - фенолов, аминов и других, в том числе аналитических реагентов. Показаны преимущества ИЖ, содержащей трифлилимидный анион (меньшая вязкость, меньшая растворимость в воде, высокая экстракционная способность). Показана возможность экстракции в ионные жидкости катехоламинов, в частности лекарственного препарата добутамина. Изучен транспорт ряда фенолов, аминов, органических кислот и красителей через объемные мембраны из указанных ИЖ. Практически всегда скорость переноса выше, чем при использовании хлороформных мембран. Начаты работы по применению ИЖ в сочетании с микроволновой обработкой при пробоподготовке, а также во флуориметрическом анализе.

Для изучения скорости переноса трис-(2-нитрозо-1-нафтолата) кобальта(III) в толуоле в зависимости от расстояния до поверхности раздела фаз применен метод термолинзовой спектроскопии. Изучено влияние мощности индуцирующего лазерного излучения на поведение термолинзового сигнала в органической фазе. Подобраны оптимальные настройки термолинзового спектрометра, предотвращающие возникновение конвекции и не влияющие на чувствительность и воспроизводимость измерений. Предполагается, что на характер скорости влияют два процесса: диффузионный и термодиффузионный перенос комплекса

кобальта. Приведена модель взаимодействия этих двух процессов и показано хорошее согласие экспериментальных данных с разработанной моделью.

Изучено извлечение среднелетучих органических примесей из таблетированных форм ряда фармпрепаратов методом сверхкритической флюидной экстракции без использования органического растворителя.

В Воронежской ГТА исследована экстракция галоген- и аминокислотных кислот трехкомпонентной смесью растворителей (этилацетат – изопропиловый спирт – ацетон) в присутствии сульфата лития. Оптимальное соотношение растворителей установлено с применением трехкомпонентного равномерного планирования. Для количественного извлечения олигидроксibenзолов из водно-солевых растворов (сульфат аммония) предложены трехкомпонентные экстрагенты (ацетон – диметилформамид – трибутилфосфат). Изучена экстракция нафтолмоно- и нафтолдисульфокислот, аминафтаол-дисульфокислот, аминофенолсульфокислот, сульфосалициловой кислоты гидрофильными растворителями (ацетон, ди-ацетоновый, бутиловый и изопропиловый спирты) и их бинарными смесями из водно-солевых растворов. Разработаны методика концентрирования дифениламина из водных растворов, включающая экстракцию диалкилфталатом, предварительно нанесенным на полиуретановую пену, и методика концентрирования нафтолмоносульфокислот смесями ацетона и бутилового спирта.

На кафедре АХ Воронежского ГУ изучена экстракция аскорбиновой кислоты из водно-солевых растворов алифатическими спиртами. Введение солей в анализируемые растворы приводит к существенному возрастанию экстракционных характеристик аскорбиновой кислоты. Степень однократного извлечения аскорбиновой кислоты может достигнуть 50%. Методом ИК-спектроскопии подтверждено образование водородных связей между функциональными группами экстрагентов и аскорбиновой кислоты. На основании данных рентгенодифракционного анализа и ИК-спектроскопии предлагается схема межмолекулярных взаимодействий в системе вода - аскорбиновая кислота.

На кафедре АХ Казанского ГУ для выяснения количественных закономерностей процессов массопереноса с участием α -аминофосфорильных соединений и дилауриламином изучено влияние концентраций переносчика и кислоты в отдающем растворе на величину потока кислот - соляной, серной, хлорной, бромоводородной, азотной и фосфорной. Эти зависимости близки к линейным. Можно предположить, что механизмы мембранного транспорта во всех случаях являются сходными, а процесс транспорта осуществляется с образованием в мембранной фазе ассоциатов состава 1:1 и не осложняется процессами образования частиц более сложного состава. Установлено, что при использовании в качестве мембранного растворителя фенилциклогексана ряд экстрагируемости имеет следующий вид: $\text{HClO}_4 > \text{HNO}_3 \geq \text{HBr} > \text{HCl} > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4$, а в менее полярном тридекане скорость транспорта HNO_3 оказывается выше, чем HClO_4 , что обусловлено изменением механизма экстракции.

На основании результатов изучения ионофорных свойств бис-азаподандов с концевыми фосфиноксидными группами, а также их комплексов с ионами меди и ртути по отношению к анионам некоторых органических и неорганических кислот предложены ионселективные электроды для определения иодид- и глицинат – ионов.

В ИХТТ УрО РАН продолжены работы по разделению коллоидных и твердых частиц. Изучено коллоидно-экстракционное поведение большого числа

микроэлементов в системе “раствор гуминовых кислот – изобутиловый спирт – неорганическая кислота”. Показана возможность отдельного и группового концентрирования комплексов микроэлементов с фракциями битумоидов, гуминовых и нафтеновых кислот.

На кафедре АХ Пермского ГУ изучались тройные системы вода – органический растворитель (диантипирилметан (ДАМ), пиразолондиантипирилметан (ПДАМ), гексилдиантипирилметан (ГДАМ), триоктиламин (ТОА) – органическая кислота (салициловая, сульфосалициловая, щавелевая, уксусная, бензойная и ее производные) на наличие области двухфазного жидкого равновесия и межфазное распределение скандия, железа (III), таллия (III), олова (II) и ванадия (IV). Составлен ряд экстрагируемости хлоридных комплексов ионов металлов растворами ДАМ и ГДАМ в хлороформе. Рассчитаны константы экстракции ионов металлов из аммиачных и карбонатных растворов в присутствии ацетилацетона, бензоилпиразолонна и дипиразолонилметанов с учетом распределения реагента и его кислотной функции.

На кафедре АХ Дальневосточного ГУ исследовано влияние ионной силы экстрагирующего растворителя на выход суммы хинолизидиновых алкалоидов из молодых побегов Маакии амурской, единственного аборигенного древесного представителя семейства Бобовых флоры Дальнего Востока.

Другие методы. В *ГЕОХИ РАН* разработан принципиально новый подход к проведению процесса фракционирования различных по подвижности и биологической доступности форм элементов в почвах, позволяющий получить важную информацию о возможной мобилизации токсичных металлов и мышьяка при изменении условий окружающей среды. По методикам, принятым в России, выделение различных форм элементов (в том числе тяжелых металлов) из почв проводят с помощью одностадийной статической экстракции. Более подробную информацию о распределении форм элементов в почвах можно получить с помощью методик последовательного экстрагирования, нашедших широкое применение в ряде Европейских стран. Процесс фракционирования в данном случае является трудоемким и занимает несколько дней. Использование вращающихся спиральных колонок (ВСК), разработанных для жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой, дает возможность предложить принципиально новый подход к проведению процесса последовательного экстрагирования. Твердый измельченный образец удерживается в колонке (под действием центробежных сил) при прокачивании через нее различных водных растворов солей и комплексообразующих реагентов, необходимых для последовательного выщелачивания различных форм элементов. ВСК дают возможность проводить анализ образца в проточном режиме за 4–5 часов, потери образца при этом минимальны, а процесс выделения фракций может быть полностью автоматизирован. В большинстве случаев степень извлечения тяжелых металлов и мышьяка в наиболее доступных и опасных для окружающей среды формах при использовании ВСК выше, чем в случае традиционного экстрагирования в статическом режиме. Природные процессы всегда являются динамическими, следовательно, предложенный способ выщелачивания позволяет более корректно оценить содержание наиболее опасных форм элементов. Изучение кривых элюирования элементов на разных стадиях фракционирования позволяет получить дополнительную информацию о кинетике возможной мобилизации элементов при изменении условий окружающей среды.

На кафедре АХ СпбГУ в развитие хроматомембранных методов разделения веществ выявлены закономерности процесса противоточной хроматомембранной газовой экстракции. В рамках тарелочной теории разработано математическое описание указанного процесса, предложено адекватное уравнение, связывающее концентрации экстрагируемых компонентов на входе и выходе из хроматомембранной ячейки и учитывающее начальную концентрацию этих компонентов в потоке газа-экстрагента. Предложены обобщенные критерии эффективности газовой экстракции в парофазном анализе и на основании этих критериев найдены оптимальные условия осуществления процесса противоточной хроматомембранной газовой экстракции в зависимости от заданной степени извлечения или насыщения газа экстрагента анализатами. Выбраны оптимальные условия хроматомембранного экстракционного концентрирования селена из водных растворов. Разработана методика проточно-инжекционного фотометрического определения селена с хроматомембранным концентрированием с пределом обнаружения – 5 мкг/л.

В институте монокристаллов НАН Украины показано, что при кристаллизационном концентрировании микрокомпонентов сточных вод производства монокристаллов в конечной части ледяного слитка, полученного низкотемпературной направленной кристаллизацией воды, в доэвтектической области (для системы вода – растворённая соль) коэффициент распределения микрокомпонента быстро растёт с увеличением степени минерализации воды, а вблизи эвтектической концентрации растворённой соли этот коэффициент либо остаётся постоянным (соли – NaCl и KNO₃), либо проходит через максимум (соль – CsI).

Результаты выполненных исследований свидетельствуют о наметившейся в последние годы тенденции к увеличению доли сорбционных методов по сравнению с другими методами концентрирования. Большое внимание уделялось исследованию свойств новых и ранее известных сорбентов разных типов. Заметно возрос интерес к разработке методов разделения и концентрирования органических веществ. Из представленных результатов можно отметить выполненные в ГЕОХИ РАН работы по проточному фракционированию форм элементов во вращающихся спиральных колонках, которые были отмечены Американским агентством по защите окружающей среды как важное достижение в области анализа природных образцов. В целом, можно отметить, что большинство выполненных в 2003 г. научных исследований отражают мировые тенденции в развитии методов разделения и концентрирования

Кинетические методы

МГУ, кафедра АХ. Разработаны методики определения ≥ 0.01 мг/л биоцидных полигексаметиленгуанидиновых полимеров (биопаг, фосфопаг) по их каталитическому действию в реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина (ТМБ) персульфатом в растворе и по активирующему действию в реакции окисления 1,5-дифенилкарбазида кислородом на поверхности медьсодержащей фосфорилированной целлюлозы после концентрирования на ней анализата. В реакции ТМБ – периодат отрицательный катализ никелем сменяется положительным при введении диметилглиоксима.

Саратовский ГУ, кафедра АХ и ХЭ. Изучена кинетика реакции азосочетания катиона 4-сульфофенилдиазония с 1-нафтиламином в водной среде и в присутствии мицелл додецилсульфата натрия. Определены порядки реакции по каждому из исходных компонентов, выведено общее кинетическое уравнение, рассчитаны константы скорости. Установлено, что мицеллы аПАВ замедляют реакцию. Интерпретирована роль мицелл ПАВ как сепаратора реагирующих частиц.

Биохимические и биологические методы

Ферментативные методы. На кафедре АХ Казанского ГУ разработан холинэстеразный биосенсор на основе полианилиновой пленки, модифицированной каликсаренами, для определения различных катионов. Разработан ДНК-сенсор на основе золотого электрода, модифицированного ДНК и короткоцепочечными олигонуклеотидами. Разработаны методики высокочувствительного определения метиленового зеленого на модифицированных электродах. Предложен новый тип золотых электродов, изготовленных из CD-дисков. Предложен новый способ модификации золотых электродов при изготовлении биосенсоров – покрытие на основе сополимера о-аминофенола и тирамина.

В МГУ на кафедре АХ разработаны способы ковалентной иммобилизации пероксидазы на силикагелях, модифицированных амино-группами с различной длиной углеводородной цепи, а также эпокси- и циклоэпокси-группами. Полученные препараты иммобилизованного фермента сохраняли 100% первоначальную активность в течение 6 месяцев. Разработаны высокочувствительные методики определения фторид-иона по его ингибирующему действию на каталитическую активность препаратов пероксидазы, иммобилизованной на одном из амино-силикагелей и циклоэпокси-силикагеле. Разработаны высокочувствительные (на уровне 0,01 нг/мл) методики определения ртути(II) на основе ее ингибирующего действия на пероксидазу, иммобилизованную на силикагелях, модифицированных амино- и эпокси-группами. С использованием пероксидазы, иммобилизованной на пенополиуретане, разработана и использована на практике ферментативная тест-методика определения ртути (II) в воздухе. На основе ингибирующего действия салициловой и сульфосалициловой кислот и действия аскорбиновой кислоты в качестве второго субстрата пероксидаз, выделенных из корней хрена и клеток арахиса, разработаны высокочувствительные методики их определения. Наиболее чувствительная методика с применением реакции окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина, катализируемой пероксидазой арахиса ($c_n=0.1$ мкМ), применена для определения аскорбиновой кислоты во фруктовых соках. Установлена различная чувствительность щелочных фосфатаз различного происхождения – выделенных из *E.coli*, кишечника цыпленка и тонкой кишки гренландского тюленя, к действию ионов магния, входящих в их аллостерический центр. Значительное активирующее действие магния (II) на каталитическую активность последнего фермента положено в основу высокочувствительной и селективной ферментативной методики его определения в интервале концентраций 0.6-6 нг/мл. С использованием алкогольдегидрогеназы из пекарских дрожжей разработана проточно-инжекционная методика определения этанола, *n*- и изопропанолов в алкогольных напитках (белых и красных винах, пиве). Производительность анализа - до 30 проб в час.

Иммунохимические методы. В *Казанском ГУ на кафедре АХ* разработаны амперометрические иммуноферментные сенсоры (ИФС) на основе платиновых планарных электродов для определения бактериальных антигенов (пиогенного и золотистого стрептококка). В качестве носителей использованы бычий сывороточный альбумин, хитозан и нитрат целлюлозы. Разработан амперометрический иммуноферментный сенсор для определения *Klebsiella pneumoniae* ($c_n = 0,5$ пг/мл) со стационарным ртутно-пленочным электродом в качестве трансдьюсера. Для конкурентного иммунохимического определения сульфадиазина и сульфаметазина на screen-printed электродах с электрохимическим детектированием синтезированы конъюгаты лекарственного препарата с белком – носителем, а также конъюгаты антител с ферментом холинэстеразой.

В МГУ на кафедре химической энзимологии получены иммунореагенты (антитела, конъюгаты с белками, ферментами и флуоресцентными соединениями) для пестицидов: бутахлора, ацетохлора, паратион-метила, и др., а также основного продукта деградации неионных детергентов – нонилфенола. Разработан конкурентный иммуноферментный (с хемилюминесцентной и фотометрической детекцией аналитического сигнала) и поляризационный флуороиммунный (ПФИА) методы определения нонилфенола, основного продукта деструкции неионных поверхностно-активных веществ. Показана возможность одновременно определения методом ПФИА хлорсодержащих пестицидов (2,4-Д; 2,4,5-Т и пентахлорфенола) в 50 мкл пробы образца с чувствительностью 0,1-10 нг/мл.

В Липецком ГУ создана установка для проточно-инжекционного анализа жидких сред с применением пьезокварцевых сенсоров. Разработаны методики иммобилизации биореагентов (антигенов, антител, гаптен-белковых конъюгатов) на поверхности электродов - пьезокварцевых резонаторов. Предложены массчувствительные пьезокварцевые иммуносенсоры для диагностики жидких сред на содержание гаптенных и высокомолекулярных соединений (котинина – метаболита никотина, салициловой кислоты, сульфаметоксазола, антител к ДНК), позволяющие определять биологически активные соединения без дополнительного введения специальных меток. Разработаны экспрессные методики конкурентного определения указанных соединений в различных объектах (моче, водах, молочных продуктах, сыворотке крови). Все методики характеризуются высокой чувствительностью (1-100 нг/мл), не требуют сложной предварительной подготовки пробы. На одном покрытии, регенерация которого осуществляется после каждого единичного измерения, возможно проведение до 20 измерений. Один цикл измерения не превышает 15 мин.

В лаборатории иммунобиохимии ИНБИ им. А.Н. Баха РАН получены специфические реагенты и разработаны методики иммунохимического определения пестицидов разных классов (хлорсульфурина, изопротурона, бутахлора и др.) в концентрациях до 0,1 нг/мл, что соответствует международным нормам экологического мониторинга. Для обеспечения возможности группового и специфического определения пестицидов применен подход, основанный на использовании их общего структурного фрагмента в качестве гаптена для синтеза иммуногенов. Показана эффективность разработанных методов для контроля загрязнения питьевой воды и природных водоемов пестицидами. Предложены методы иммунофильтрационного анализа с использованием полиэлектролитного разделения иммунных комплексов, обеспечивающего высокую экспрессность анализа (15-20 мин). Разработаны методы электрохимического иммуносенсорного опре-

деления антигенов и антител с использованием сменных мембранных носителей. Разработаны методы иммунохроматографического определения клеток патогенных микроорганизмов (возбудителей туберкулеза и легионеллеза) для медицинского анализа и мониторинга окружающей среды. Продолжительность анализа – 10 мин., чувствительность – до 10^3 кл/мл.

Тест – методы

Саратовский ГУ, кафедра АХ и ХЭ. Предложены индикаторные бумаги, трубки и таблетки с иммобилизованной солью тетрафторборатом 4-сульфофенил-диазония, изучена возможность их применения для тест-определения 11 первичных ароматических аминов в интервале концентраций 10^{-7} – 10^{-1} М. Разработаны методики тест-определения нафтиламина (НГОС= $5 \cdot 10^{-5}$ М), м-фенилендиамина (НГОС= 10^{-6} М), о-аминобензойной кислоты (НГОС= $5 \cdot 10^{-4}$ М). Показана возможность тест-определения ароматических аминов, входящих в состав лекарственных препаратов (НГОС_{новокаина} = $5 \cdot 10^{-4}$ М).

МГУ, кафедра АХ. Продолжены исследования, направленные на создание тест-средств на основе ксерогелей кремниевой кислоты, модифицированных хромогенными аналитическими реагентами. Разработана тест-система на основе индикаторного порошка (ксерогеля, модифицированного 4-аминоантипирином) для определения хлорированных фенолов в водах. Высокая чувствительность определения обеспечивается предварительным сорбционным концентрированием аналитов

Показана возможность определения полигексаметиленгуанидина в водном растворе по реакции тетраметилбензидин – персульфат с визуальным детектированием аналитического сигнала.

Кубанский ГУ, кафедра АХ. Разработана методика тест-определения Mn(II) по реакции пероксидного восстановления индиго-кармина, катализируемая фенантролиновым комплексом марганца. Реакция проводится на индикаторной тест-полосе. Аналитический сигнал – время обесцвечивания тест-полосы – линейно зависит от $-\lg C_{Mn}$ в растворе. Диапазон линейности 10^{-3} – 10^{-7} М. Подобраны оптимальные концентрации реагентов, порядок импрегнирования твердого носителя, изучено мешающее влияние других компонентов.

Электрохимические методы

Теоретические основы методов анализа. РХТУ им. Д.И. Менделеева. Рассмотрено современное состояние электрохимических методов, основанных на распределении заряженных частиц между двумя не смешивающимися растворами электролитов: ионометрии, ионообменной вольтамперометрии и амперометрии и кондуктометрии, – с учетом влияния суммы химических и физических процессов в двойном диффузном слое, мембранной фазе и водном растворе.

МГУ, кафедра АХ. Разработаны теоретические основы формирования аналитического сигнала при исследовании гетерогенных поверхностей методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО). Рассмотрено влияние морфологии анализируемой поверхности на интенсивность рентгенофлуоресцентной линии. Предложенные подходы использованы при

изучении поверхностей дисковых углеситалловых электродов, электрохимически модифицированных при индивидуальном и совместном осаждении металлов из водных растворов в условиях электроаналитического эксперимента. Показано, что метод РФА ПВО может быть эффективно использован для идентификации механизмов зародышеобразования и роста тонких пленок металлов и сплавов.

Потенциометрия (в том числе ионометрия). *РХТУ им. Д.И. Менделеева.* Получили развитие подходы в исследовании ионселективных электродов и ионоселективных полевых транзисторов (ИСЭ и ИСПТ) на основе нейтральных ионофоров. При этом учтены равновесия, в которых участвуют катионы металла, его комплексы с ионофором и липофильная добавка на границе раздела фаз, экстракционный вклад и фактор электропроводности мембраны, зависящий от состояния ионного ассоциата. При соприкосновении ИСЭ с исследуемым раствором параллельно проходят два процесса: распределение ионного ассоциата между макрофазами и распределение заряженного комплекса между псевдофазами двойного слоя. Добавление липофильной соли приводит к сдвигу равновесия заряженного комплекса катиона металла с липофильным анионом, при этом влияние липофильного аниона тем больше, чем менее устойчив комплекс катиона металла с лигандом. Такой подход позволяет априори оценивать некоторые аналитические параметры ИСЭ и ИСПТ, и с ростом концентрации и гидрофобности липофильной добавки следует ожидать снижения предела обнаружения таких электродов.

Уральский ГЭУ. Метод потенциометрии предложен для интегральной оценки антиоксидантной емкости биологических жидкостей (плазмы, эритроцитарной массы крови, диализной жидкости) с использованием медиаторных систем (ox-red пар химических элементов или соединений). В качестве интегрального параметра использовано количество окисленной формы медиаторной системы, выраженное в г-экв/л, прореагировавшей с антиоксидантами пробы. Выбрана медиаторная система. Критериями выбора служили: электрохимическая обратимость реакции, быстрое установление окислительно-восстановительного потенциала платинового электрода в системе, нернстовская зависимость изменения потенциала от соотношения компонентов системы, способность антиоксидантов восстанавливать окисленный компонент медиаторной системы.

Найдены кинетические параметры взаимодействия антиоксидантов с окисленной формой медиаторной системы. Проведено сравнение антиоксидантной емкости реальных биообъектов.

Уральский ГУ, кафедра АХ. Продолжены исследования нетрадиционных материалов для создания новых ИСЭ в целях обеспечения аналитического контроля за содержанием ионов тяжелых металлов в природных и технологических объектах. Создан и апробирован новый ИСЭ на свинец (Pb-СЭ) с электродноактивной мембраной на основе твердых растворов гексаферритов свинца - стронция. Основные характеристики электрода: область линейности - 1×10^{-1} - 1×10^{-4} М, крутизна электродной функции близка к теоретическому значению для двухзарядных ионов, рабочий интервал рН от 3 до 4, время установления равновесного потенциала - 3 - 7 мин., предел обнаружения - 10^{-5} М. Определению ионов свинца (II) не мешают 8 - 12-тикратные избытки ионов K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} и Sr^{2+} . Показана возможность использования Pb-СЭ в потенциометрическом титровании. Предложена методика осадительного титрования ионов свинца (II)

молибдатом натрия и ДДТК. На кривых титрования во всех случаях фиксировался четкий перегиб вблизи точки эквивалентности.

Создан и апробирован Со-СЭ с твердым контактом. Роль электродноактивного материала выполняет пленка твердого полимерного электролита на основе сополимера акрилонитрила и бутадиена (40 : 60) и хлорида кобальта (II). Электродная функция линейна в области 1×10^{-6} - 1×10^{-1} М кобальта (II), с наклоном 21 - 33 мВ/рС (в зависимости от содержания CoCl_2 в пленке). Рабочий интервал электрода находится в области рН 3 - 5. Показана возможность использования электрода для прямого потенциометрического определения концентрации ионов кобальта в сплавах, содержащих кобальт.

Казанский ГУ, кафедра АХ. Разработаны рН-метрические сенсоры на основе электрополимеризованного анилина. Полианилиновые слои позволяют надежно детектировать рН раствора в диапазоне 4,0 - 9,0 ед. рН, а изменение потенциала электрода составляет 40 - 80 мВ/рН. Наклон зависимости потенциала электрода от рН раствора чувствителен к условиям электрохимического накопления и характеристикам поверхности сенсора. Пленка полимера обладает хорошими адгезионными свойствами и не отслаивается в период функционирования электрода. Наклон градуировочной зависимости остается практически постоянным в течение двух недель при хранении электродов в сухом виде при температуре 4° С. Было установлено, что модификация полианилинового сенсора каликс[4]аренами приводит к увеличению чувствительности электрода к присутствию некоторых неорганических анионов и катионов в растворе.

МГУ, кафедра АХ. Предложен способ определения растворимости в воде ионных жидкостей - при помощи ионоселективных электродов на основе катионо- и анионообменников. Определена растворимость в воде ИЖ - гексафторфосфата и трифлилимида 1-метил-3-бутилимидазолия.

Башкирский ГУ. Разработаны автоматические потенциометрические устройства контроля технологических процессов при производстве каустической соды и хлорорганических продуктов.

Вольтамперометрия. Уральский ГЭУ. Развитие адсорбционной инверсионной вольтамперометрии с применением толсто пленочных screen-printed электродов на основе углеродных и графитовых материалов позволило разработать новые способы определения кобальта и железа в водах, основанные на адсорбционных механизмах концентрирования определяемых элементов из раствора в виде электроактивных комплексных соединений. Найдены рабочие параметры и предложены алгоритмы анализа природных вод на содержание кобальта и железа.

Разработаны варианты электрохимического анализа (циклическая вольтамперометрия и хроноамперометрия) на мочевины в биологических жидкостях (сыворотке крови, диализной жидкости), основанные на электрокаталитической реакции на поверхности электрода в присутствии низкомолекулярных аминов. Предел обнаружения составляет 0,0072 мМ, что значительно ниже, чем ПО известного уреазного метода (Vitros BUN / UREA Slide), который не превышает 0,2 мМ.

Институт монокристаллов НАН Украины. Для контроля содержания таллия в отходах, образующихся при производстве сцинтилляционных монокристаллов на основе NaI и CsI, активированных Tl, предложен комплекс методик

на основе классической полярографии и инверсионной вольтамперометрии с использованием ацетата аммония в качестве фонового электролита. Показана возможность экстракционного извлечения таллия из отработанной полировочной пасты, в состав которой входят оксид алюминия и олигодиметилсилоксан, для его последующего определения.

ИПМ УрО РАН. Предложен новый метод интегрального электрохимического контроля состава и толщины металлических покрытий, основанный на последовательном растворении микроучастков поверхности образца с последующим расчетом целевых параметров, а также различные варианты его реализации в зависимости от вида покрытия. Контроль осуществляется при помощи системы автоматизированного управления, которая обеспечивает движение электрохимического зонда по любой пространственной траектории в продольном и поперечном направлении над исследуемой поверхностью и ее опускание в заданных точках для контроля состава и толщины покрытий. Использование такой системы существенно повышает производительность анализа и при значительной простоте конструкции позволяет получать надежные результаты. Разработаны оригинальные конструкции ячеек, элементы которых позволяют отбирать точный объем рабочего раствора, перемешивать электролит и производить расстыковку зонда с поверхностью образца. Предложены способы, которые позволяют проводить измерения на шероховатых и наклонных поверхностях, на поверхностях, частично армированных изолятором и др.

Казанский ГУ, кафедра АХ. Электроды, модифицированные полимерными пленками с электроосажденными платиновыми металлами, применены в вольтамперометрии. Для получения каталитически активных осадков палладия, родия, рутения использовали полимерные пленки из поливинилпиридина (ПВП) и нафтона (НФ). Установлено, что каталитическая активность платиновых металлов зависит как от природы металла, так и от состава полимерной матрицы. Так, электроосаждение палладия и родия на пленку из ПВП приводит к улучшению каталитических свойств кристаллитов, а при использовании пленки из НФ каталитическая активность этих металлов, наоборот, уменьшается. Каталитическая активность рутения больше при включении металла в состав пленки из НФ, чем ПВП. Выбор пары – химически модифицированный электрод (ХМЭ) - определяемый субстрат - зависит как от каталитических свойств композитной пленки, так и от природы органического соединения. Среди рассматриваемого ряда платиновых металлов наибольшую каталитическую активность по отношению к органическим кислотам (щавелевой, аскорбиновой, гликолевой и муравьиной кислотам) проявляет палладий. Электрокатализ проявляется в увеличении тока пика и в значительном уменьшении перенапряжения окисления субстрата. В большей степени каталитический эффект палладия наблюдается при окислении щавелевой ($E_p = 0,65$ В) и аскорбиновой ($E_p = 0,34$ В) кислот, родий же проявляет большую активность при окислении гидрохинона и его производных при $E \sim 0,45$ В. Алифатические спирты (этанол, пропанол, бутанол) окисляются только на электроде, модифицированном рутением при $E \sim 1,00$ В. Электрокаталитический отклик рассматриваемых ХМЭ использован для разработки вольтамперометрических методик определения исследуемых органических соединений в различных объектах.

Сопоставлено электрохимическое поведение серосодержащих аминокислот - цистеина, цистина и метионина - на графитовых электродах, модифициро-

ванных рутением, диоксидом рутения и неорганической плёнкой из гексацианоферрата рутения (RuO - FeCN). Каталитический эффект объяснен с позиций медиаторного переноса электрона на ХМЭ. Рассмотрена возможность использования медиаторных электродов на основе соединений рутения для амперометрического детектирования серосодержащих аминокислот в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА). При использовании электрода с рутением или диоксидом рутения электрокаталитическое окисление аминокислот следует проводить в щелочной среде, а ХМЭ на основе RuO-FeCN можно использовать только в кислых средах, поскольку в щелочной среде пленка медиатора разрушается. Лучшие метрологические характеристики были получены на ХМЭ на основе RuO - FeCN. Зависимость ПИА-сигнала от концентрации субстратов линейна в интервале (0,005 - 5,0) мкМоль.

ХМЭ на основе графитовых электродов, покрытых пленкой гексацианорутената (II) рутения (III) (RuO - RuCN), использован для вольтамперометрического определения водорастворимых витаминов В₁ (тиамина хлорид) и В₆ (пиродоксина гидрохлорид) по волнам окисления. Найдены рабочие условия регистрации ПИА-сигнала. Линейная зависимость каталитического тока от концентрации витаминов В₁ и В₆ наблюдается в интервале 0,3 - 6,0 мкмоль.

Разработанные ХМЭ расширяют области применения вольтамперометрии в органическом анализе. На их основе могут быть созданы детекторы (датчики) в ПИА.

МГУ, кафедра АХ. Показана возможность экстракционно-вольтамперометрического определения (вольтамперометрия непосредственно в экстракте, без использования фонового электролита) катехоламинов (добутина с $C_{\min} = 4 \times 10^{-6}$ М). Предельный ток окисления катехоламинов существенно возрастает при повышении температуры, воздействии ультразвукового излучения, добавлении разбавителей низкой вязкости.

Предложен сегментный твердый электрод, поверхность которого модифицирована микрокапельным ртутным покрытием, что позволило (при использовании хлоридно-аммонийного фонового электролита, рН 2) определять не менее пяти компонентов из одной пробы (Cd, Pb, Cu (II), Sb (III), Bi (III)) методом инверсионной анодной вольтамперометрии. Изменение рН того же раствора до 9.2 дает возможность определить еще два компонента (Mn (II), Zn), а после введения диметилглиоксима с использованием катодной адсорбционной вольтамперометрии - никель и кобальт и, таким образом, реализовать многоэлементный инверсионный вольтамперометрический анализ.

Методом переменного-токовой катодной инверсионной вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение кобальта и никеля на углесталловых электродах, модифицированных в режиме "in situ" микроколичествами ртути, с использованием концентрирования комплексов с диметилглиоксимом на поверхности электрода. Показана перспективность использования синусоидальной инверсионной вольтамперометрии для уменьшения влияния сопутствующих компонентов на аналитические сигналы определяемых ионов металлов.

ГЕОХИ РАН. Для нахождения условий кулонометрического определения Eu(III), Ce(III) и Ce(IV) и Ni(II) методом вольтамперометрии проведено изучение механизма и кинетики электродных реакций этих ионов на твердых электродах из различных материалов в растворах различного состава. Найдены электродные реакции, оптимальные области рабочих потенциалов, оценено мешающее влия-

ние сопутствующих компонентов в соотношениях, пропорциональных содержанию этих элементов в соединениях ВТСП.

Башкирский ГУ. Получены данные по процессам концентрирования на электроде биологически активных соединений, образующих структурно организованные системы, термодинамике реакций комплексообразования линкомицина с ароматическими нитросоединениями и бетулина с ионами токсичных металлов. Исследованы также процессы экстракции в объем электрода и сорбции фенолов и нитросоединений на углеродных электродах, модифицированных жидкими хроматографическими фазами, с целью разработки методов их определения с помощью высокоселективных электрохимических сенсоров. В частности, на их основе разработаны химически модифицированные электроды для определения фенолов и хлорфенолов.

Кубанский ГТУ, кафедра стандартизации, сертификации и аналитического контроля. Разработан косвенный полярографический каталитрический метод (на основе каталитической предволны ионов никеля) определения аргинина, являющегося незаменимой для человека аминокислотой, используемой в пищевой промышленности, медицине, косметике. Область определяемых содержаний аргинина от $1,2 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ в испытуемом растворе, относительное стандартное отклонение составляет не более 0,06.

Кубанский ГУ, кафедра АХ. С использованием ртутного пленочного электрода на стеклоуглеродной подложке изучены особенности формирования аналитического сигнала и электрохимическое поведение цистеина, сконцентрированного на поверхности электрода в виде его малорастворимого соединения с ртутью. Предложен механизм процесса, протекающего на поверхности электрода в кислом фоновом электролите, содержащем перхлорат-ионы. Оптимизированы условия определения цистеина и разработана методика его определения в водных растворах в диапазоне $1 \cdot 10^{-6}$ – $3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Предложен алгоритм изучения электрохимического поведения органических красителей (на примере красителей малахитового зеленого, метиленового голубого) на границе раздела фоновый электролит – стеклоуглеродная поверхность электрода и фоновый электролит – поверхность СУ-электрода с закрепленным в полимерной матрице органическим реагентом (в качестве полимерной матрицы использовали нафийон, обладающий катионообменными свойствами). Установлено, что система, содержащая органический реагент – метиленовый голубой, характеризуется большей обратимостью электрохимического процесса (фоновый электролит – фосфатный буферный раствор с рН 6–7). Оптимизированы условия получения модифицированной поверхности: количество полимера и способ его закрепления; концентрация раствора органического реагента и время сорбции.

Амперометрия. Кубанский ГТУ, кафедра стандартизации, сертификации и аналитического контроля. На основании электрохимического изучения системы IO_3^-/I показана возможность определения йода методом биамперометрии. В ходе изучения процессов, протекающих в электрохимической ячейке, установлено, что оптимальными условиями проведения анализа являются разность потенциалов 0,4–0,6 В и рН 1,0.

Инверсионные методы. Томский ПУ. Получены вольтамперные кривые окисления пентоксифилина (ПОФ) на стеклоуглеродном и графитовом электро-

дах. Исследован ряд фоновых электролитов, оптимальный фоновый электролит – NaClO_4 + ацетонитрил (10 %-ный). Исследованы зависимости анодного тока ПОФ от его концентрации, скорости развертки потенциала, времени электролиза и pH раствора.

Получены анодные токи окисления кверцетина и рутина на стеклоуглеродном электроде. Исследован ряд фоновых электролитов, наиболее чувствительные фоны для определения кверцетина и рутина - Na_2HPO_4 и NaNH_2tart . Исследованы зависимости анодного тока кверцетина и рутина от концентрации этих веществ, скорости развертки потенциала, времени электролиза и pH раствора.

Разрабатываются теоретические основы вольтамперометрии и инверсионной вольтамперометрии антиоксидантов. Решена краевая задача обратимого процесса электровосстановления кислорода в присутствии антиоксидантов в апротонных средах в катодной вольтамперометрии, получено уравнение для предельного тока, рассмотрены его предельные случаи, способы оценки числа электронов, принимающих участие в электрохимической стадии, коэффициента диффузии кислорода. Получено также уравнение для предельного тока электровосстановления кислорода с учетом предшествующей химической реакции протонизации в присутствии антиоксидантов, рассмотрен способ определения порядка реакции по ионам водорода. Изучена антиоксидантная активность экстрактов чая, некоторых видов пива, натуральных соков и соков в упаковке. Выявлен соответствующий механизм реакции с участием перечисленных антиоксидантов и подтвержден ряд теоретических закономерностей.

Исследованы электрохимические свойства ряда производных аминокислот – пиридина и антипириламида олеиновой кислоты (АПОК). Исследовано 8 соединений, дано обоснование механизма процессов разряда-ионизации изученных соединений и исследована их антиоксидантная активность. Показано, что АПОК обладает достаточно высоким антиоксидантными свойствами. Разработана методика количественного определения АПОК в модельных растворах.

В 2003 г были продолжены исследования закономерностей электрохимической активности водных и неводных сред с целью выбора оптимального способа пробоподготовки сложных объектов окружающей среды. Особенно подробно исследованы водные среды. Показано, что в оценке влияния различных факторов на величину аналитического сигнала в процессе активации водных сред существенным является адсорбция молекул воды на поверхности микропористого платинового электрода. Она подчиняется уравнению изотермы Дубинина, Астахова. Решена краевая задача нестационарных диффузий для скорости образования адсорбционного слоя в этих условиях. Изменения в форме аналитического сигнала в результате электрохимической обработки изучены на примере инверсионно-вольтамперометрического определения кадмия, цинка, меди в природных водах.

Выделены и интерпретированы электроположительные пики, наблюдаемые на вольтамперных кривых при электроокислении электролитического осадка платина-ртуть. Показано, что при электрохимическом осаждении сплава платина-ртуть на поверхности графитового электрода возможно образование трех интерметаллических соединений (ИМС) ртуть-платина. На анодных вольтамперных кривых наблюдается несколько пиков электроокисления только ртути из разных по составу ИМС. На основании расчета энергии смешения при образова-

нии ИМС рассчитаны равновесные потенциалы электроокисления ртути из разных по составу ИМС. Наблюдается корреляция между рассчитанными потенциалами пиков и экспериментально наблюдаемыми.

Методом инверсионной вольтамперометрии изучена способность полиакриламидного геля накапливать цисплатин в различных органах живого организма. Результаты исследования показали, что из геля, пропитанного цисплатином, наблюдается значительная диффузия платины (IV) в ткани и органы живого организма. Максимальное количество платины (IV) найдено в почках, наименьшее - в крови. Методом инверсионной вольтамперометрии проведена оценка тканевого распределения платины у больных раком легкого. Объектами исследования служили образцы опухоли, регионарных лимфатических узлов, периферической крови и легочной ткани у больных раком легкого III стадии. При внутривенном введении цисплатина наибольшее количество платины обнаружено в опухолевой ткани (29.9 ± 0.081 мг/кг), затем в регионарных лимфатических узлах (3.7 ± 0.247 мг/кг) и наименьшее количество - в легочной ткани (1.7 ± 0.117 мг/кг) и периферической крови (0.8 ± 0.086 мг/кг). Полученные результаты свидетельствуют о том, что максимально насыщены препаратом именно опухолевые клетки по сравнению с легочной тканью и кровью. Это позволяет использовать цисплатин в качестве радиосенсибилизатора в момент проведения сеанса интраоперационной лучевой терапии (ИОЛТ), что усиливает лучевое воздействие ИОЛТ на зоны регионарного метастазирования и улучшает результат комбинированного лечения за счет сокращения количества локорегионарных рецидивов и увеличения продолжительности безрецидивного периода.

С использованием краевых условий Немова и Назарова получены физико-химические модели (точные уравнения в явном виде) для контуров и основных параметров инверсионно-вольтамперометрических аналитических пиков определяемых веществ при линейно меняющемся потенциале на пленочном электроде в условиях ограничено-бесконечной диффузии.

Продолжились исследования по математическому описанию аналитических пиков с применением логарифмической модификации Фразера — Сузуки. Получены зависимости геометрических свойства модели от параметра, характеризующего несимметричность пика, и проведено математическое описание инверсионно-вольтамперометрических пиков ряда металлов.

Кулонометрия. Казанский ГУ, кафедра АХ. Разработаны способы определения липоевой кислоты методами вольтамперометрии и кулонометрического титрования электрогенерированными галогенами с биамперометрической индикацией конечной точки. Обсуждены возможные схемы окисления липоевой кислоты электрогенерированными галогенами, проведено определение ее микрограммовых количеств в модельных растворах с величиной $S_r = 0,01 - 0,02$. Диапазон определяемых вольтамперометрически содержаний липоевой кислоты - от $1,15 \times 10^{-5}$ до $1,73 \times 10^{-4}$ М на стеклоуглеродном электроде. Нижняя граница определяемых содержаний составляет $5,75 \times 10^{-6}$ М.

Предложено определять сывороточный альбумин человека методом гальваностатической кулонометрии с помощью электрогенерированных окислителей. Установлено, что он взаимодействует с электрогенерированными бромом и иодом в соотношении 1 : 73 и 1 : 64 соответственно. Проведено определение миллиграммовых количеств в модельных растворах с величиной $S_r = 0,01 - 0,02$. Разработана методика определения сывороточного альбумина в крови человека.

Изучено электрохимическое поведение некоторых жирорастворимых антиоксидантов. Установлено, что взаимодействие ретинола, эргокальциферола и холекальциферола с электрогенерированным бромом протекает быстро и количественно, стехиометрические коэффициенты реакции составляют 1 : 2, 1 : 7 и 1 : 3 соответственно. Проведено кулонометрическое определение микрограммовых количеств индивидуальных жирорастворимых антиоксидантов в модельных растворах с величиной $S_r = 0,01 - 0,05$. Изучено вольтамперометрическое поведение ретинола и α -токоферола на стационарном платиновом микроэлектродом на фоне 0,1 М HClO_4 и 0,1 М CH_3COONa в ацетонитриле. Нижняя граница вольтамперометрически определяемых содержаний α -токоферола составляет $2,7 \times 10^{-4}$ М на фоне 0,1 М HClO_4 , а для ретинола - $4,1 \times 10^{-5}$ М на фоне 0,1 М HClO_4 и $2,1 \times 10^{-5}$ М на фоне 0,1 М CH_3COONa . Предложен кулонометрический способ определения общего содержания свободных жирорастворимых антиоксидантов в сыворотке крови человека.

Разработаны способы определения глутатиона методами вольтамперометрии и кулонометрического титрования электрогенерированными окислителями с биамперометрической индикацией конечной точки. Обсуждены возможные схемы взаимодействия глутатиона с электрогенерированными галогенами. Возможно определение микрограммовых количеств в модельных растворах с величиной $S_r = 0,01 - 0,02$. На вольтамперограмме глутатиона регистрируется волна окисления при потенциале 0,95 В; при более высоких концентрациях она приобретает форму пика. Диапазон линейной зависимости высоты волны от концентрации глутатиона составляет $9,15 \times 10^{-5} - 2,14 \times 10^{-3}$ М на стационарном платиновом электроде на фоне 0,05 М H_2SO_4 . Нижняя граница определяемых содержаний - $1,9 \times 10^{-5}$ М. Предложены способы определения глутатиона в крови человека.

Оценена возможность кулонометрического определения индивидуальных антиоксидантов в присутствии фона сложной биологической природы. Разработан подход, позволяющий определять индивидуальные антиоксиданты в присутствии белков крови. Мешающее влияние матрицы практически сведено к минимуму.

Методом гальваностатической кулонометрии определена интегральная антиоксидантная емкость крови при различных патологиях.

Изучено взаимодействие водорастворимых производных 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола с электрогенерированными окислителями в нейтральных и щелочных растворах. Определены вольтамперометрические характеристики пространственно затрудненных фенолов на стационарных твердых электродах из платины, золота и стеклоугерода.

Определена антиоксидантная емкость пива и различных сортов вин с помощью электрогенерированных титрантов. Установлена зависимость антиоксидантной емкости продуктов от их качества, технологии приготовления и хранения, влияние различных добавок на этот показатель.

Разработан кулонометрический способ определения соединений S (IV) в вине с помощью электрогенерированного йода на уровне 4 - 10 мг/л с величиной $S_r = 0,10 - 0,03$. Предложенная методика характеризуется высокой точностью, хорошей воспроизводимостью и простотой.

ГЕОХИ РАН. Развитие метода потенциостатической кулонометрии в направлении многокомпонентного определения макросодержаний элементов является перспективной задачей, особенно для таких объектов как ВТСП и ювелир-

ные сплавы. В ВТСП представляет интерес решение задачи не только высокоточного определения при совместном присутствии компонентов соединений, но и (или) ионов в различных степенях окисления при совместном присутствии. Для объемных ВТСП типа 123, содержащих РЗЭ (Me-Sr-Ni-O, где Me=Nd, La или Y-Ba(Ca)-Ni-O), а также содержащих РЗЭ в купратных ВТСП (например, R-Ba-Cu-O (где R=Ce или Y; Eu-Ce-Cu-O), разработаны прецизионные кулонометрические методики определения с погрешностью на уровне 0,1-0,5% как основных компонентов ВТСП - европия, церия, никеля и меди, так и европия и меди, Ce(III) и Ce(IV) при совместном присутствии.

Для платино-медных сплавов найдены условия и разработана методика определения платины в присутствии меди, для серебряно-золотых сплавов разработана методика определения обоих компонентов с использованием хлоридно-роданидных фоновых электролитов. Оценено взаимное влияние компонентов на погрешность и воспроизводимость определения, которые составляют 0,1-0,5 %.

Кондуктометрия. Воронежский ГУ, кафедра АХ. Кондуктометрическим методом измерены электрические подвижности ионов щелочных металлов в фосфорнокислой ионообменной мембране, а также аминокислот в катионообменной мембране. Проведен квантовохимический расчет структуры и развита теория, позволяющая прогнозировать электрические подвижности.

Отчет представили не все НИИ, лаборатории и кафедры ВУЗов и отдельные научные группы, которые традиционно занимаются тематикой ЭМА. Так, отсутствуют материалы из СарГУ, СПб, ИОНХ и ряда других. В представленных материалах, несомненно, содержится новое знание по фундаментальным проблемам ЭМА (новые ионоселективные электроды, новые технологии получения печатных электродов для вольтамперометрии и ИВА, новые модифицированные электроды с электроактивным откликом, новые подходы к интерпретации процессов на границе раздела электрод / раствор, дающие отклик на определяемую частицу, и некоторые другие, связанные с характером объекта анализа - например, оценка антиоксидантной емкости). Является перспективным развитие метода потенциостатической кулонометрии в направлении многокомпонентного определения макро-содержаний элементов.

Эти достижения соответствуют мировому уровню исследований; их можно выделить и отметить как заслуживающие поддержки.

Химические сенсоры

Создание, исследование и применение химических сенсоров привлекает внимание ученых разного профиля – химиков, физиков, математиков, биологов, технологов, медиков и др. При этом предлагаются новые направления развития сенсорной тематики. Это прежде всего использование нано- и микроэлектронной технологий, применение сенсоров при создании лабораторий-на-чипах (Lab-on-Chip), создание мультисенсорных систем (“электронный нос”, “электронный язык”) и интенсивный поиск возможностей применения сенсоров в медицине и биологии (анализаторы ДНК и пр.). Активность исследований в области сенсоров видна по прошедшим в 2003 г. специальным конференциям: Eurosensors XVII (Евросенсор XVII, Гуимарае, Португалия), ISOEN-03 (“Электронный нос”,

Рига, Латвия), Transducer'03 (Бостон, США). В 2004 г. пройдут следующие конференции: Eurosensors XVIII (Евросенсор XVIII, Рим, Италия, сентябрь), IMCS-04 (10-ая Международная конференция по химическим сенсорам, Токио, Япония, июль), Europt(r)ode-7 (7-ая Европейская конференция по оптическим и биосенсорам, Мадрид, Испания, апрель).

Основные тенденции в развитии сенсоров видны на примере прошедшей конференции Eurosensors XVII. Эти конференции проводятся ежегодно с 1987 г. и, несмотря на это, собирают большое число участников. На данную конференцию было прислано из 41 страны 459 докладов, из которых был принят 341, в том числе 123 устных и 218 стендовых. На конференции в течение 3-х дней работали 3 параллельные сессии и было представлено 2 пленарных и 2 приглашенных доклада. Такой формат конференции представляется наиболее оптимальным по времени и числу заказных (наиболее важная тематика!) и устных докладов и может служить примером для организации отечественных конференций. Этими заказными пленарными и приглашенными докладами, отражающими современные тенденции в развитии сенсоров, были: А. Requicha (США) “Нанороботикс”, U. Weimar (Германия) “От металл-оксидных газовых сенсоров до искусственного обоняния и его применения”, U. Mastromatteo (Италия) “Кремниевый Lab-On-Chip для ДНК определения”, А. Menz “Кремниевые микрофлюидные устройства, создаваемые с помощью глубокого ионного травления”. Современные направления в развитии сенсоров видны также из названий секций конференции: резонансные сенсоры, микрофлюидик, механические актюаторы, газовые сенсоры, оптические сенсоры, химические сенсоры, технологии изготовления, микроэлектронные устройства, жидкостные химические сенсоры, материалы, применение физических сенсоров, биосенсоры, медицинское и промышленное применение, биохимические сенсоры, электроника для сенсоров, магнитные сенсоры, металл-оксидные сенсоры, создание систем сенсоров.

Указанные выше тенденции характерны и для развития сенсоров в России, хотя целый ряд направлений (например, микроэлектронные сенсоры, Lab-on-Chip) и др.) находятся еще на начальном уровне. Вместе с тем, важно отметить расширение географии исследований, активное внедрение математических методов (искусственные нейронные сети и пр.) и мультисенсорного подхода, а также применение новых материалов и методов (полимеры, использование лазеров и пр.).

Существенный вклад в развитие сенсоров в России вносят работы высококвалификационного уровня в виде докторских диссертаций. Так, в 2003 г. были защищены четыре докторские диссертации:

В.А. Бурахта (Западно-Казахстанский инженерно-технологический Университет) “Электрохимические сенсоры на основе полупроводниковых материалов в анализе окружающей среды”;

К.Н. Михельсон (Санкт-Петербургский ГУ) “Ионоселективные мембраны, содержащие нейтральные и заряженные ионофоры: расширенная теория и практические приложения”;

А.И. Кулапин (Саратовский ГТУ) “Физико-химические основы разработки и аналитическое применение твердоконтактных потенциометрических сенсоров, селективных к поверхностно-активным веществам”;

Т.А. Кучменко (Воронежская ГТА) “Метод пьезокварцевого микровзвешивания в газовом органическом анализе”.

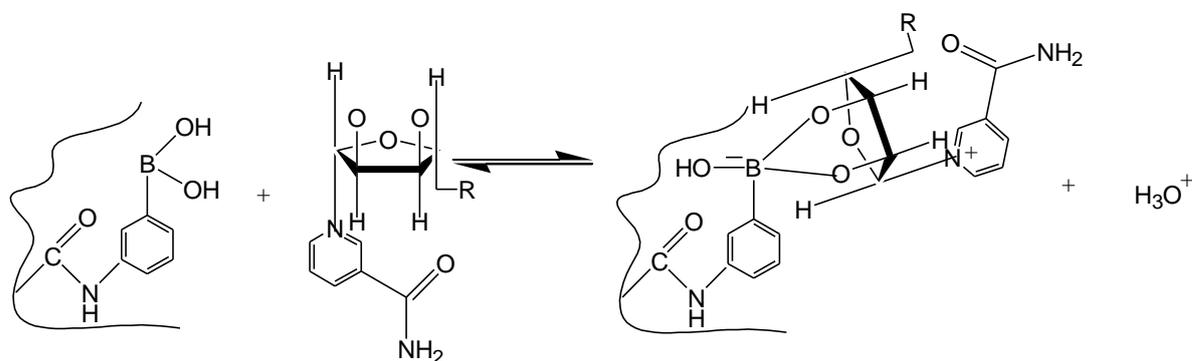
Приводимые ниже сведения лишь в некоторых отечественных разработках в области сенсоров отражают современные тенденции в развитии этого раздела аналитической химии.

СПб ГУ, кафедра радиохимии. Созданы новые полимерные химические сенсоры для определения ряда (анионов) органических кислот – уксусной, щавелевой, молочной, винной, янтарной, лимонной и др. в индивидуальных растворах и смесях друг с другом и неорганическими компонентами. Разработаны мультисенсорные системы “электронный язык” на основе новых сенсоров, позволяющих количественно определять содержание нескольких органических кислот одновременно, в том числе, в реальных объектах, например, в биотехнологических растворах или пищевых продуктах.

Различные халькогенидные системы ($\text{PbI}_2\text{-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$, $\text{TlI-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$, Ag-Se-Sb-Ge и др.) были изучены для получения тонких пленок на различные полупроводниковые субстраты для получения LAPS-сенсоров (потенциометрические сенсоры с лазерным сканированием) на ионы тяжелых металлов (медь, свинец, кадмий, таллий), а также хлорид- и сульфид-ионы.

Разработаны “гибридные” сенсоры на основе LSST (laser scanning semiconductor transducer) для одновременного определения калия и кальция в растворах. Они основаны на нанесении различных слоев мембранных материалов на основе различных ионофоров на силанизированную поверхность $\text{Si/SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ -транздьюсера. Полученные мультисенсоры обладают теоретической чувствительностью к ионам калия и кальция с низким пределом обнаружения.

РХТУ им. Д.И. Менделеева. Предложены сенсоры для определения никотинамидадениндинуклеотида (NAD^+). Используются мембраны на основе сополимера акриламид/ акриламидофенилборная кислота, синтезированного в присутствии NAD^+ . Обработка мембран аммиачным раствором приводит к вымыванию субстрата из мембраны и образованию полостей, комплементарных по форме и составу молекулам NAD^+ . В основе функционирования сенсоров лежит способность организованных в импринтированных полостях лигандов борных кислот обратимо взаимодействовать с молекулами смежных диолов, как схематично показано на рисунке. Сплошной линией обозначена полимерная матрица,



R – адениновая группа.

Изменение концентрации иона гидроксония вблизи металлоксидного затвора ионоселективного полевого транзистора приводит к изменению заряда на его поверхности, позволяя, таким образом, количественно определять содержание NAD^+ в растворе. С другой стороны, реакция идет со значительным набуханием полимера за счет поглощения воды, что приводит к резкому изменению

оптических характеристик (коэффициента преломления) мембраны вблизи подложки, сенсор функционирует благодаря явлению поверхностного плазмонного резонанса. Исследован также сенсор на NAD^+ на основе взвешивания на кварцевых микровесах. Рассмотренные системы позволяют определять NAD^+ в микромолярном интервале с высокой селективностью по отношению к структурно близким веществам, например, NADH , NADP^+ и NADPH . Предлагаемые сенсоры на NAD^+ либо не имеют аналогов (ИСПТ), либо их аналитические характеристики значительно превосходят характеристики уже имеющихся аналогов. Контроль за содержанием NAD^+ открывает путь для определения энзимов, кофактором которых он является.

Уральский ГЭУ. Исследованы электродные материалы для инверсионно-вольтамперометрического определения органических тиолов и дисульфидов. Показана возможность анодного концентрирования органических тиолов на поверхности металлических электродов за счет образования труднорастворимого соединения тиолов с материалом электрода и последующего катодного растворения осадка. Наиболее перспективными оказались золотые и серебряные электроды. Исследовали влияние способа изготовления измерительного электрода (нанесение металлсодержащих паст, использование металлических электродов, напыление металла тонким слоем и т.д.) на течение анодных и катодных процессов. Наиболее стабильный катодный отклик цистеина был получен с использованием рабочего электрода, изготовленного напылением серебра на полимерную подложку.

Для инверсионно-вольтамперометрического определения содержания ионов меди, свинца, кадмия и цинка в крови и ее фракциях разработаны толсто-пленочные графит- и углеродсодержащие сенсоры. Для защиты поверхности электрода от поверхностно-активных веществ, содержащихся в биологических жидкостях и мешающих определению ионов металлов, а также с целью исключения из анализа растворимых солей ртути, поверхность сенсоров предварительно модифицировали составом, содержащим нерастворимые соединения ртути. Для активизации поверхности предложенных сенсоров разработан алгоритм их электрохимической поляризации перед анализом.

Изготовлены и исследованы несколько партий золь-гель электродов, предназначенных для определения ионов железа (II), кадмия (II) и свинца (II) методом инверсионной вольтамперометрии. Исследовали влияние различных факторов (состава гидролизующейся смеси, природы катализатора гелеобразования, природы и концентрации органического и неорганического реагента, режима высушивания, перемешивания) на физико-химические свойства кремний-углеродных электропроводных материалов. Обоснован состав смеси для получения золь-гель электрода, предназначенного для определения ионов железа(II) и разработана технология изготовления золь-гель электрода, модифицированного о-фенантролином. Выбран оптимальный состав смеси для получения золь-гель электрода, модифицированного каломелью, для определения ионов кадмия (II) и свинца (II).

Саратовский ГУ, кафедра АХ и ХЭ; Саратовский ГТУ, кафедра химии.

Показаны основные пути повышения селективности твердоконтактных потенциометрических ПАВ-сенсоров модифицированием поверхности мембран поливинилхлоридными молекулярными ситами с заданными размерами пор, созданием мультисенсорных ПАВ-систем типа “электронный язык”. Показана воз-

возможность раздельного определения анионных и катионных ПАВ в гомологических рядах методом потенциометрического титрования.

Оценены параметры перекрестной чувствительности а-ПАВ сенсоров на основе алкилсульфатов алкилпиридиния ($C_{10} - C_{18}$), создана матрица сенсоров, включающая 10-11 а-ПАВ электродов для раздельного определения гомологов алкилсульфатов натрия в 4-5 компонентных модельных смесях с обработкой сигналов методом искусственных нейронных сетей. *Совместно с Саратовским ГМУ* исследованы электродные, динамические и транспортные свойства мембран на основе органических ионообменников, чувствительных к антибиотикам пенициллинового ряда и аминогликозидам. Оценены коэффициенты проницаемости и поток ионов антибиотиков через мембранную поверхность при варьировании природы и концентрации электродноактивных соединений, концентрации контактирующих растворов.

Анализ в потоке

Уральский ГЭУ. Найденены оптимальные условия определения концентрации кадмия и цинка в сточных водах цинкового производства методом инверсионной вольтамперометрии с использованием нетоксичного толсто пленочного модифицированного графитсодержащего долгоживущего сенсора. Разработан алгоритм проведения вольтамперометрических измерений концентрации кадмия и цинка в режиме автоматического проточно-дискретного анализа. Предложена простая и надежная в эксплуатации гидросистема для автоматической подачи растворов.

Для организации системы мониторинга сточных вод цинкового производства, в соответствии с техническим заданием **Челябинского цинкового завода (ЧЦЗ)**, проведены разработка, проектирование и монтаж промышленного образца автоматической проточно-дискретной системы анализа воды методом инверсионной вольтамперометрии. Новый анализатор предназначен для дистанционного контроля сточных вод с периодичностью один раз в 30 минут на содержание цинка и кадмия в диапазоне концентрацией 1 – 100 мг/дм³ для кадмия и 10 – 1000 мг/дм³ для цинка и выявления залповых выбросов указанных элементов на станции очистки сточных вод.

Разработано программное обеспечение проточного анализатора для автоматического управления работой всех подсистем дискретно-проточного анализатора:

- вольтамперометрическими измерениями;
- контрольно-исполнительными устройствами измерительных ячеек (в том числе, перемоткой гибкого графитсодержащего сенсора);
- гидросистемой, подающей растворы;
- вычислением объема стандартных добавок, обработкой промежуточных и конечных результатов измерений, накоплением и сохранением получаемых данных.

Проведены промышленные испытания на базе ЧЦЗ по анализу модельных растворов и реальных стоков цинкового производства на содержание кадмия и цинка. Промышленный образец анализатора успешно прошел испытания на базе ЧЦЗ. Результаты стабильны и не превышают допустимых погрешностей измерений.

РХТУ им. Д.И. Менделеева. Исследована реакция комплексообразования элементного йода с поливиниловым спиртом в проточных растворах. Установлено образование соединений, отличающихся небольшим гиперхромным эффектом в УФ- и видимой областях спектра. Показано, что наилучшие условия для протекания изученной реакции в потоке реализуются при снижении гелеобразования и вязкости раствора поливинилового спирта за счет добавок изопропанола и 6 %-ного ДМСО. Установлено, что вследствие влияния неравновесных факторов наилучшей градуировочной функцией оказывается нелинейная форма. Высокая избирательность в отношении хлоридов позволяет применять этот метод для прямого определения йода и его форм в морской воде и контролировать содержание элемента в пищевой соли. Производительность анализа составляет 140 проб в час, предел обнаружения 60 нг/мл.

Изучено применение в проточно-инжекционном методе реакций других полимерных реагентов - амилозы и амилопектина с элементарным йодом. Найденно, что при работе с этими реагентами возможно понижение предела обнаружения.

ИОНХ РАН. Проведено экспериментально-теоретическое изучение кинетических подходов к созданию систем проточно-инжекционного анализа (ПИА) с одноэлементным (фотометрическим или флуориметрическим) детектором. Разработаны специальные конфигурации таких систем и выбраны соответствующие индикаторные реакции, обеспечивающие устранение матричных эффектов и одновременное определение нескольких элементов или химических форм одного и того же элемента из одной микропробы. Для ПИ анализа бинарных смесей некоторых d-металлов (Me = Cu, Zn, Cd, Co, Ni, Fe и Mn) предложены фотометрические реакции обмена лигандов в их комплексах с азореагентами (ПАР, ПАН, цинкон) и аминополикарбонowymi кислотами (НТА, ЭДТА, ЭГТА, ДТПА, ТТГА). Проведенные кинетические исследования в «остановленном потоке» показали, что система на основе реакции (ПАР – Me) – ДТПА может быть использована для дифференциально-кинетического анализа смеси Cu – Zn, так как эффективные константы скорости для этих металлов существенно различаются. ПИ система на основе обратной реакции (НТА – Me) – ПАР позволяет анализировать смесь Co - Ni. Для анализа смесей Cd (Mn) - Ni наилучшие условия реализуются в системе на основе реакции между (ПАН-Me) – ЭГТА(ЭДТА). Разработанные ПИ системы были апробированы при анализе искусственных смесей и биологических материалов.

Разработан ПИ метод анодного инверсионно-вольтамперометрического (ИВА) определения неорганического олова с использованием нового хеморецепторного пленочного электрода, который был успешно применен для анализа консервированных фруктовых соках без предварительного разложения пробы. Производительность анализа – 10 определений в час.

Исследованы возможности проточно-инжекционного анализа смесей Sn(II), In(III) и Pb(II) методом анодной ИВА на стеклоуглеродном электроде (СУЭ), модифицированном пленкой ртути непосредственно в результате электролиза из растворов фонового электролита, содержащего ионы ртути(II). Анодные кривые регистрировали в режиме ВПТ-II, а затем обрабатывали методом непрерывного вейвлет-преобразования. В качестве материнских вейвлет-функций были выбраны гауссовы вейвлеты четных порядков. Показано, что в случае вейвлет-спектра экспериментальных сигналов выбор значения коэффи-

циента масштабирования позволяет не только разделить перекрывающиеся сигналы Sn, Pb и In, но и избавиться от экспериментальных шумов, локализованных в высокочастотной области спектра. Наблюдаемая «устойчивость» вейвлет-спектров к экспериментальному шуму позволяет достичь высокой чувствительности и селективности определений без использования трудоемких операций физико-химического разделения близких по свойствам элементов.

МГУ, кафедра АХ. На основании изучения влияния рН и концентрации ведущего электролита, а также приложенного напряжения электрического поля на электрофоретическое поведение азосоединений, полученных в результате азосочетания пирогаллола, пирокатехина, резорцина, парацетамола и хромотроповой кислоты с катионом диазония сульфаниловой кислоты, выбраны условия для определения фенолов в варианте электроинжекционного анализа.

СПбГУ, кафедра АХ. В развитие метода электроинжекционного анализа разработана методика определения алюминия в присутствии железа, позволяющая нивелировать мешающее влияние последнего вследствие различий в электрофоретических подвижностях катионов металлов и образовавшихся непосредственно в капилляре их комплексов с ксиленоловым оранжевым.

Предложена и обоснована как способ пробоподготовки в проточно-инжекционном анализе (ПИА) комбинированная двухстадийная схема выделения веществ, способных образовывать летучие соединения, включающая хромато-мембранную газовую экстракцию аналитов и их последующее жидкостно-абсорбционное хроматографическое выделение и концентрирование.

Хроматографические методы

Газовая хроматография

Архангельский ГТУ. Разработана и подготовлена к аттестации методика качественного и количественного анализа компонентного состава фракции летучих фенолов сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной промышленности. Важной отличительной особенностью разработанной методики является способ выделения фракции летучих фенолов из анализируемых сточных вод, основанный на экстракции органической составляющей из испытуемого объекта диизопропиловым эфиром и выделение летучих фенолов из смеси с учетом их протолитических свойств.

ФГУП «ГосНИИОХТ». В 2003 г. сотрудниками аналитической лаборатории ГосНИИОХТ был завершён ряд основных работ газохроматографического определения некоторых отравляющих веществ (ОВ) в различных элементах окружающей среды:

- газохроматографическое определение микроколичеств О-изобутил-2-S-(N,N-диэтиламино)этилового эфира метилтиофосфоновой кислоты (вещества типа Vx) в почве и материалах строительных конструкций; атмосферном воздухе рабочей зоны и населенных мест.

- газохроматографическое определение микроколичеств иприта и люизита в воздухе населенных мест;

Были разработаны соответствующие методики, которые необходимы при конверсии или уничтожении предприятий, производивших ранее химическое оружие и

подлежащих демилитаризации, а так же для обеспечения безопасности рабочего персонала.

Нижегородский ГУ. Исследована возможность абсолютного “in line” концентрирования примесей в прямом газохроматографическом анализе высокочистых веществ. Показано, что для веществ, элюирующихся сразу после вещества-основы, эффективность капиллярных газохроматографических колонок в 2-3 раза выше теоретической, достигаемой в условиях линейной изотермы распределения вещества-основы. Несмотря на введение больших проб в капиллярные колонки (0.1-0.5 мкл), наблюдается резкое снижение размывания тыла полосы вещества-основы, что также благоприятствует снижению пределов обнаружения примесей. Метод опробован на примере анализа четыреххлористого углерода, пентана и 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтана высокой чистоты. С использованием электрозахватного и фотоионизационного детекторов достигнуты пределы обнаружения примесей на уровне 10^{-6} - 10^{-9} масс. %, что в 10-30 раз лучше приводимых в литературе. Работа проводилась совместно с ИХВВ РАН.

ГЕОХИ РАН. С использованием результатов исследований в области квантовой химии, физической адсорбции и газовой хроматографии развит теоретический подход к описанию межмолекулярных взаимодействий. Выведены соотношения и рассчитаны параметры предложенной ранее модели адсорбции. Теория позволяет проводить априорный расчет параметров адсорбционного равновесия сложных молекул углеводородов без использования эмпирических данных; созданы и находятся в стадии отладки ряд программ расчета параметров удерживания в высокоэффективной газовой хроматографии для произвольно заданного температурного режима. Исходные данные для таких программ представляют собой естественные параметры, характеризующие неподвижные фазы (паспортные характеристики), молекулы (структура, табулированные константы, концентрации), и легко задаваемые параметры работы узлов хроматографа. Цель моделирования — рассмотрение задач расчета теоретических хроматограмм, выбора оптимального режима разделения заданных смесей молекул, создания методик анализа и идентификации в газовой хроматографии.

СПбГУ, НИИ химии, лаборатория газовой хроматографии. Проведено сопоставление параметров газохроматографического разделения органических соединений различных классов на колонках с фуллереном C_{60} , графитированной сажей, нанотрубками, а также сорбентами на основе C_{60} , модифицированными макроциклами с гидрофильной (ДБ-24-К-8 и ДБ-30-К-10) и гидрофобной полостью (β -циклодекстрин). Установлено повышенное сродство (по сравнению с другими углеродными сорбентами) неподвижных фаз на основе фуллерена к ароматическим углеводородам и гетероциклическим соединениям; показано, что модификация этих сорбентов макроциклами приводит к увеличению селективности разделения смесей полярных и неполярных органических соединений и расширению рабочего температурного диапазона модифицированных сорбентов.

Предложен новый подход для объяснения различий температур кипения изомерных органических соединений на основании равенства их внутримолекулярных колебательных и вращательных энергий, которое может достигаться при разных температурах. Из такой посылки следует оригинальный способ расчета температур кипения, который применим при наличии экспериментальных данных для хотя бы одного из изомеров характеризуемых веществ, а также возмож-

ности предсказания порядка газохроматографического элюирования изомеров, что эквивалентно их идентификации.

ИК СО РАН. Получена газоадсорбционная поликапиллярная колонка с использованием в качестве газохроматографического адсорбента оксида алюминия, слой которого сформирован с применением золь-гель технологии. Исследована зависимость хроматографических характеристик колонки от условий формирования пористого слоя. На примере разделения низших углеводородов показано, что данная технология позволяет готовить колонки с различной селективностью. Предложенная методика синтеза сорбента на внутренней поверхности капилляра позволяет создавать материалы различной полярности. Было найдено, что таким образом можно синтезировать сорбенты различной полярности для решения различных задач разделения. Характерные времена разделения на разработанных колонках составляют 5-20 секунд при разделении смесей легких углеводородов C1-C5.

Методом молекулярной газовой хроматографии изучены особенности определения муравьиной, уксусной и пропионовой кислот, а также сероводорода и диоксида серы в присутствии воды. Направленное модифицирование поверхности органических пористых полимеров и графитированной термической сажи позволило варьировать время элюирования пика воды на хроматограмме и надежно определять указанные выше вещества в продуктах каталитических реакций окисления формалина, н-бутана и бутена-1, а также сероводорода.

Кубанский ГУ, кафедра АХ. Для разработки новых материалов-адсорбентов органических веществ в воздушных средах изучены структурные характеристики терморасширенного графита (ТРГ): площадь поверхности, размер и объем пор. Обоснована возможность его использования для сорбции углеводородов. Исследована система органический растворитель – ТРГ в потоке воздуха, оптимизированы условия и выбраны растворители, пригодные для адсорбции органических примесей из воздуха, установлены интервалы стабильности жидко-твердофазной капиллярно-пористой системы в динамических условиях во времени. Оптимизирована процедура приготовления концентрирующего патрона на основе ТРГ с нанесенной пленкой тяжелого органического растворителя. Предложена методика одновременного количественного определения компонентов сложных органических смесей при неполном разделении пиков на двух или более хроматографических колонках.

Высокоэффективная жидкостная хроматография

МГУ, кафедра АХ. Исследовано влияние природы катионов, природы и концентрации анионов в составе сильных электролитов, добавленных в элюент, на удерживание молибдокремниевой (МКК), молибдофосфорной (МФК), вольфрамкремниевой (ВКК) и вольфрамофосфорной (ВФК) кислот в варианте ион-парной обращенно-фазной ВЭЖХ. Найдены оптимальные условия для определения ВКК и ВФК при совместном присутствии.

Продолжены работы по синтезу стирол-дивинилбензольной матрицы для ионохроматографических сорбентов. Синтезированы и исследованы сферические монодисперсные частицы сополимера стирола и дивинилбензола с размером 3 мкм и степенью сшивки 50%. Оптимизированы условия синтеза катионообменников и анионообменников на этих матрицах.

Изучены условия разделения аминокислот и их энантимеров в виде производных с ортофталевым альдегидом и рядом нуклеофильных реагентов в варианте градиентной обращенно-фазовой ВЭЖХ. Проведено сравнение селективности разделения аминокислот и их оптических изомеров. Максимальную энантиоселективность обеспечивает новый нуклеофильный реагент N-фенилацетил-L-цистеин. Показана возможность одновременного разделения 20 важнейших аминокислот и их оптических изомеров.

Разработаны способы модификации поверхности монолитных хроматографических колонок в виде дисков и стержней функциональными группами иминодиуксусной кислоты, тетраэтилендиамина, пролина и гидроксипролина для использования в ионной хроматографии. Предложен вариант изократического ВЭЖХ разделения с использованием градиентов объемной скорости потока элюента, который приводит к существенному снижению времени анализа и улучшает разрешение хроматографических пиков.

ГЕОХИ РАН. Разработан метод высокочувствительного и селективного определения анионов слабых кислот ($pK_a=6-11$), таких как борная, сероводородная, муравьиная, уксусная и др., в растворах различной минерализации (в пресных и морских водах). Метод позволяет за несколько десятков минут определять указанные компоненты с пределом обнаружения на уровне 10 мкг/л в смеси и на фоне различных (в том числе, 1000-кратных избытков) концентраций анионов сильных кислот (фторид, хлорид, нитрат, сульфат и т.п.). Метод может быть применен в анализе морских, минеральных, опресненных вод, продуктов питания и т.п.

ЛИН СО РАН. Разработана методика определения индивидуальных лекарственных веществ методом градиентной обращенно-фазной ВЭЖХ с многоволновой фотометрической детекцией на хроматографе "Милихром А-02" (ЗАО "ЭкоНова, Новосибирск) с автоматической идентификацией пиков по Базе хроматографических и спектральных данных.

Дальневосточный ГУ. Разработана методика определения остаточных количеств некоторых антиконвульсантов (карбамазепина и фенобарбитала) в плазме крови. Исследовано хроматографическое поведение и сорбционные свойства этих препаратов в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Бумажная и тонкослойная хроматография

Саратовский ГУ, кафедра АХ и ХЭ. Методом ТСХ изучено хроматографическое поведение 10 производных хинолина при модификации водных и водно-органических подвижных фаз добавками α - и β -циклодекстринов (β -ЦД), 2-гидроксипропил- β -ЦД на пластинках с прямой (силуфол, сорбфил), обращенной ((C₁₈) и сорбтон (C₂)) фазах и полиамиде-6. Показано, что наилучшее разделение достигается при использовании в качестве модификатора 2-гидроксипропил- β -ЦД, рассчитаны константы распределения и предложена методика контроля качества ряда лекарственных препаратов методом ТСХ.

Кубанский ГУ, кафедра АХ. Выполнены исследования по развитию методологии ТСХ-скрининга на основе относительных величин хроматографического удерживания, определены значения R_f 25 лекарственных веществ – органических оснований – в пяти системах элюирования на силикагеле, обсуждены механизмы удерживания. Установлена корреляция между справочными и экспери-

ментальными значениями R_f , получены зависимости относительных величин R_f , рассчитанных на основе справочных данных, от их экспериментальных значений. Подобрана экспертная подтверждающая система по минимальному коэффициенту корреляции. Предложенный подход к реализации ТСХ-скрининга опробован на реальных биообъектах для идентификации лекарственных препаратов.

Капиллярный электрофорез

Ростовский ГУ, кафедра АХ. Методом капиллярного электрофореза выполнена идентификация бромидов и диодбромидов тетрафенилфосфония и трифенил-3-карбоксыпропилфосфония. Установлено, что эффективная электрофоретическая подвижность не зависит от природы анионной составляющей, а определяется особенностями структуры катиона. Количественное определение органических бромидов и диодбромидов проводили с использованием линейной зависимости между количеством определяемого вещества и высотой или площадью хроматографического пика.

СПбГУ, НИИ химии, лаборатория газовой хроматографии. Разработаны методики определения пестицидов класса хлорфеноксикарбоновых кислот в природных, питьевых и очищенных сточных водах методом капиллярного зонного электрофореза; определения лизина, метионина, треонина и цистина в кормах, комбикормах и сырье методом КЭ; определения пестицидов ряда симметричных триазинов в природных и питьевых водах методом мицеллярной электрокинетической хроматографии. Сопоставлены основные параметры разделения методом капиллярного электрофореза и обращенно-фазовой ВЭЖХ, полученные на модельных системах хлорфеноксикарбоновых кислот и реальных объектах, и проведена количественная оценка мешающего влияния гуминовых кислот.

МГУ, кафедра АХ. Оптимизированы условия разделения фенолкарбоновых кислот методом капиллярного зонного электрофореза. Продолжительность анализа десятикомпонентной смеси, включающей салициловую, 4-гидроксибензойную, \square -резорциловую, протокатеховую, галловую, сиреневую, кофейную, феруловую, а также бензойную и коричную кислоты, не превышает 15 мин. Оптимизированы условия разделения парабенов. Продолжительность анализа смеси, включающей метил-, пропил-, изопропил- и бутилпарабен не превышает 8 мин, а семикомпонентной смеси, содержащей, наряду с парабенами, также консерванты (бензойную, салициловую, и 4-гидроксибензойную кислоты) – 10 мин. Исследованы возможности детектора на основе скрещенно-лучевого термолинзового спектрометра с регистрацией в ближней зоне (условия дифракции Френеля). Проведена оптимизация оптической схемы для двух прототипов детектора (для длин волн индуцирующего лазера 257 и 325 нм). Определены метрологические характеристики детектора в зависимости от состава среды, скорости потока, частоты прерывателя.

Полиэлектролитные комплексы полиакриловой кислоты и четвертичных аммониевых оснований использованы в качестве новых псевдостационарных фаз в мицеллярной электрокинетической хроматографии. С использованием таких фаз достигнуто полное разделение пиков дансильных производных аминокислот.

С использованием нового хирального селектора N-(3-сульфо, 3-карбоксы)пропионилхитозана изучена возможность разделения методом капил-

лярного электрофореза ряда хиральных веществ основного характера, в том числе лекарственных веществ (тригексифенидил, синепурин, прометазин, верапамил, тербуталин, хлорциклизин, карбиноксамин и др.) Установлена высокая энантиоселективность селектора (разрешение энантиомеров составляет 1,2- 2,5) по отношению к соединениям, содержащим атомы азота и гидроксильные группы.

СПбГУ, кафедра АХ. Проведено сравнение возможностей методик определения катионов тяжелых металлов методом капиллярного электрофореза с прямым (по образованию комплексов металл-пиридил-азо-резорцин) и косвенным (по уменьшению поглощения буферного раствора, содержащего катион бензимидазола) детектированием. Показано, что с использованием КЭ с косвенным детектированием возможно определение большего числа катионов по сравнению с КЭ с прямым детектированием.

Сопоставлены основные параметры разделения методом капиллярного электрофореза и обращенно-фазовой ВЭЖХ, полученные на модельных системах хлорфеноксикарбоновых кислот и реальных объектах, и проведена количественная оценка мешающего влияния гуминовых кислот.

ИНХ СО РАН. Изучены реакции образования гетерополикомплексов арсенат-, арсенит-, монометиларсенат- и диметиларсенит – ионов с изополимолибдатом. Показана возможность применения этих реакций для определения химических форм мышьяка методом капиллярного электрофореза со спектрофотометрическим детектированием в режиме предварительной дериватизации и дериватизации *in situ*. На основе этих исследований разработана методика определения химических форм мышьяка в природных водах на уровне 5-10 мкг/л.

Хромато-масс-спектрометрия

СПбГУ, НИИ химии, лаборатория газовой хроматографии. Получены данные, подтверждающие высокую эффективность нового алгоритма совместной интерпретации хроматографических и масс-спектрометрических данных, получаемых одновременно в ходе хромато-масс-спектрометрического анализа. Алгоритм наиболее эффективен для соединений, ранее не охарактеризованных ни масс-спектрами, ни индексами удерживания (RI), и основан на выявлении отдельных фрагментов молекул аналитов по масс-спектрометрическим признакам (бензильные, бензоильные, диалкиламиноалкильные группы, атомы полиизотопных элементов и др.). Применение такого подхода впервые позволило идентифицировать продукты химической деструкции отравляющих веществ класса VX., обладающих неинформативными масс-спектрами.

МГУ, кафедра АХ. Проведено исследование масс-спектров химической ионизации с регистрацией положительных ионов при использовании хромато-масс-спектрометрии (изобутан как газ – реагент) для ряда алкоксипроизводных жирных дикарбоновых и аминокислот и определены их пределы обнаружения. Изучены масс-спектры электронной и химической ионизации для ряда алкилфосфатов и алкилфосфонатов (имитаторов фосфор отравляющих веществ) и триметилсилильных производных метилфосфоновой кислоты и ряда ее кислых эфиров

Спектроскопические методы

Методы атомного спектрального анализа

Атомно-эмиссионный анализ. ИПТМ РАН. Для снижения пределов обнаружения элементов в дуговом атомно-эмиссионном методе анализа на примере определения примеси вольфрама в оксиде молибдена исследованы и оптимизированы скорости испарения элементов из электрода и время их пребывания в плазме дуги постоянного тока. Использование в качестве модификаторов матрицы серы элементарной позволило замедлить испарение как основы – оксида молибдена, так и вольфрама - определяемого элемента из кратера электрода, а применение оксида галлия, увеличило время пребывания элементов в плазме дуги. В результате предел обнаружения вольфрама в оксиде молибдена составил $1 \cdot 10^{-4}$ % масс, что на порядок ниже известной величины в дуговом атомно-эмиссионном методе анализа.

ИХХТ СО РАН. Проведены экспериментальные исследования гетерогенных и газофазных процессов в неравновесной кислородной плазме комбинированного тлеющего разряда при введении в плазму в качестве исследуемого объекта образцов арсенопиритной руды и концентратов с содержанием золота порядка 100 г/т. Большое содержание органической составляющей в концентратах потребовало разработки методики анализа с предварительным обжигом концентрата в печи при температуре 750-780 К и разбавлением оксидом алюминия в 10 раз.

Разработан стандартный образец и осуществлена градуировка прибора для анализа арсенопиритной руды в диапазоне 0.1- 10 г/т. Проведено сопоставление анализа образцов руды с результатами, полученными в других лабораториях на стандартном оборудовании по утвержденным методикам. Результаты анализа удовлетворительно согласуются в пределах погрешности методов измерения.

Продолжено изучение эффекта селективного возбуждения золота в неравновесной кислородной плазме комбинированного тлеющего разряда. Проведены измерения электронной температуры по относительной интенсивности атомных линий железа и газовой (вращательной температуры) по молекулярной полосе ОН. Установлено, что электронная температура в зоне наблюдения на порядок превышает газовую. Подтверждено, что эффект селективного возбуждения атомов золота и платиновых металлов (Pt, Pd) обусловлен плазмохимическими реакциями, протекающими в зоне наблюдения. Высокая скорость окислительных процессов при температуре 1200 К определяется значительной концентрацией атомарного кислорода (0.1-1 %) и молекул кислорода, находящихся в химически активных формах. В первую очередь, это касается процесса окисления алюминия. В условиях неравновесного разряда внутри испаряемой таблетки, где температура достигает 3000 – 3500 К в атмосфере кислорода алюминий преимущественно находится в оксидной форме. На выходе из отверстия таблетки за счет резкого снижения газовой температуры до 1200 К (характерный масштаб 1-2 мм) образование атомов алюминия прекращается и алюминий полностью переходит в молекулярные формы. В этих условиях, при температуре 1200 К золото находится практически полностью в атомарной форме, так как образование оксидов полностью подавлено. Данный механизм характерен для всех платиновых металлов, что проверено на синтетических объектах, содержащих платину и палладий в хлоридной форме.

Подтверждена принципиальная возможность разработки методики прямого анализа порошковых материалов (экспресс-анализа) на содержание осмия в комбинированном тлеющем разряде. Проведены исследования условий возбуждения осмия в неравновесной кислородной плазме с синтетическими образцами, с матрицей из оксида алюминия с содержанием осмия 0,1 %. Подобраны режимы возбуждения Os в неравновесной кислородной плазме комбинированного тлеющего разряда.

Атомно-флуоресцентный анализ. ИПТМ РАН. Исследованы флуоресцентные спектры иттрия и сплава иттрия с цирконием при их распылении в тлеющем электрическом разряде в аргоне с добавлением кислорода. Измерены зависимости интенсивностей флуоресцентных пиков иттрия и оксида иттрия от парциального давления кислорода. Предложена модель, объясняющая эти зависимости. Установлена корреляция поведения эмиссионных и флуоресцентных спектров образцов иттрия при изменении парциального давления кислорода.

Атомно-абсорбционный анализ. ИПТМ РАН. Исследованы возможности различных спектроскопических методов для определения Pd, Pt, Au в шахтных отвалах. Обнаружено сильное влияние матричных элементов, вносящих существенные систематические погрешности, не устранимые методом добавок, в прямом пламенном атомно-абсорбционном анализе растворов после разложения проб. Для устранения влияния матрицы исследован процесс концентрирования примесей на сорбенте волокнистой структуры ПОЛИОРГС^(R) VI, разработанном и изготовленном в ГЕОХИ РАН. Изучены условия концентрирования Pd, Pt и Au в зависимости от количества сорбента, концентрации металлов, температуры и времени проведения реакции. Найдены оптимальные условия, которые обеспечивают стабильную сорбцию палладия на уровне ~70%, золота ~85%, платины ~97%. В результате исследований разработана методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения палладия, платины и золота с пределом обнаружения $10^{-4} \div 10^{-5}$ % и Sr = 0,15. Для определения более низких концентраций был использован метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, позволяющий определять Pd, Pt и Au с пределом обнаружения $10^{-5} \div 10^{-7}$ % и Sr = 0,2.

Кубанский ГУ, кафедра АХ. В рамках развития концепции концентрирования гидридобразующих элементов и ртути сорбентами, модифицированными металлами, для последующего slurry-sampling ЭТААС определения проведены исследования структуры и состава разработанных композиций (высокорастворяющая электронная микроскопия, РФЭС метод). Полученные данные позволили установить характер взаимодействия в системе “определяемый элемент – сорбент” и определить условия синтеза материалов с оптимальным соотношением эффективности сорбции и возможностью аналитического использования. Исследованы закономерностей формирования аналитических сигналов легколетучих и неудобных для ЭТААС определений элементов (мышьяк, свинец, кадмий, сурьма, теллур, селен) в присутствии металлосодержащего активированного угля. Установлено сочетание высоких сорбционных свойств палладийсодержащего активированного угля по отношению к газообразным гидридам элементов и эффективной термостабилизации им аналита в процессе атомизации пробы в графитовой печи. Получены результаты, свидетельствующие о проявлении модифицирующих свойств, аналогичных никельсодержащим модификаторам: повышение температуры появления аналитических сигналов мышьяка, сурьмы, теллура до 1300°C; подавление влияний со стороны хлорид-, нитрат-, карбонат-ионов до их содержаний 10 г/л. Разработанные модификаторы успешно применены при ЭТААС анализе природных и морских вод.

Казанский ГУ, кафедра общей физики, лаборатория аналитической спектроскопии. Методом теневой спектральной визуализации, разработанным в

лаборатории авторов, впервые систематически исследована пространственно-временная динамика формирования атомных и молекулярных поглощающих слоев широкого круга элементов в графитовом атомизаторе с поперечным нагревом. Показано, что пространственная структура облака паров в большинстве исследованных случаев является сильно неоднородной в поперечном сечении атомизатора и в значительной степени определяется градиентами температуры атомизатора. Характер и степень пространственной неоднородности зависят от исследуемого элемента и матрицы, температурной программы атомизатора и наличия магнитного поля Зеемановского корректора.

Предложен и исследован новый способ электротермической атомизации вещества, отличительной особенностью которого является введение дополнительной стадии фракционной конденсации определяемого элемента и проведение аналитического цикла по схеме: "испарение-конденсация-атомизация". Показано, что при таком способе сохраняются все достоинства традиционной электротермической атомизации, а матричные влияния устраняются, либо значительно уменьшаются.

Разработан и изготовлен новый двухстадийный электротермический атомизатор, реализующий указанный выше способ атомизации. Исследованы температурные поля в атомизаторе, кинетика испарения, конденсации и атомизации элементов и матриц, значительно отличающихся по своим физико-химическим свойствам.

Комбинированные методы. ГЕОХИ РАН совместно с биологическим факультетом МГУ. Разработан методический подход к исследованию элементного состава цианобактерий *Spirulina platensis* и *Nostoc commune* в отдельных выделенных клеточных фракциях с использованием комплекса атомно-спектральных методов. Цианобактерии широко используются в биотехнологии. Пластичность их метаболизма позволяет получать биомассу, обогащенную элементами, необходимыми человеку в биодоступной форме. При технологическом получении биомассы цианобактерий, обогащенных микроэлементами, важно:

- определить элементный состав цианобактерий: макро- (натрий, калий, магний, фосфор, кальций) и микрокомпонентов (железо, молибден, бор, цинк, селен и другие элементы)
- выяснить возможные изменения всего элементного состава в биомассе цианобактерий в зависимости от условий культивирования – добавления в среду питания различных концентраций элементов (бора, молибдена, цинка, селена).
- установить оптимальный интервал содержаний бора, молибдена, селена и цинка для получения обогащенной биомассы (высокое включение элементов в биомассу в сочетании с незначительным ингибированием роста культур и выхода биомассы)
- изучить распределение микроэлементов, включенных в клеточные фракции цианобактерий

Для решения этих задач привлечены атомно-спектральные методы (АЭС-ИСП, ПААС, ЭТААС), микроволновая и автоклавная пробоподготовка. Разработанная АЭС-ИСП методика позволила из одной навески пробы биомассы цианобактерий определить содержание как макро-, так и микрокомпонентов. Анализ серий экспериментальных биомасс позволил установить оптимальный интервал кон-

центраций бора, молибдена, селена и цинка для получения биомассы, обогащенной данными элементами. Показано, что их накопление в биомассе вызывает изменение содержания других элементов в клетках. Например, при введении в питательную среду повышенных концентраций цинка существенно увеличивается внутриклеточное содержание натрия, магния, железа, марганца и уменьшается содержание калия в биомассе.

Исследованы формы нахождения включенных элементов (молибдена, селена и цинка) и их распределение в клеточных фракциях. Для этого проведено фракционирование по методу Фолча, получено три основные биохимические фракции: хлороформная, водно-метанольная, клеточный осадок (фрагменты клеточных стенок). Разработана высокочувствительная ЭТААС методика для определения селена и молибдена (на уровне 10^{-4} – $10^{-6}\%$) в биохимических фракциях. Изучен процесс испарения и атомизации элементов в графитовой печи в присутствии хлороформа и метанола.

Исследования показали, что большая часть введенного в биомассу цинка и селена содержится в клеточном осадке, основная часть молибдена находится в хлороформной фракции. Полученные данные позволяют сделать предположение о включении элементов в метаболизм и перевод их в доступную органическую форму.

Методы молекулярного спектрального анализа

Спектрофотометрия. Уральский ГУ, кафедра АХ. Способность N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидина (I) селективно образовывать комплексы с ионами меди (II), обуславливает его использование в качестве перспективного реагента для спектрофотометрического определения меди (II). При изучении влияния ионов металлов на светопоглощение комплекса (I) с ионами меди (II) обнаружено, что присутствие ионов железа (III) мешает спектрофотометрическому определению меди (II), ввиду их собственного светопоглощения в УФ области спектра. При маскировании железа (III) нами учтен тот факт, что двухзарядные ионы металлов из ряда Ирвинга-Вильямса не мешают спектрофотометрическому определению меди (II) с (I). Поэтому маскирование железа (III) проведено путем восстановления его до железа (II) гидроксиламином. Установлено, что данным способом возможно определение меди (II) с помощью (I) в присутствии 25-кратного молярного избытка ионов железа (III). Разработана методика определения содержания меди в штейнах без предварительного отделения железа (III).

Саратовский ГУ, кафедра АХ и ХЭ; СВРХБЗ. Разработана методика фотометрического определения перхлорат-ионов с 2,6-дифенил-4-(4-диметиламино)стирилпирилия хлоридом ($\text{НГОС} = 5 \times 10^{-6}$ моль/л).

Саратовский ГУ, кафедра АХ и ХЭсовместно с ; Саратовским ГАУ и ГЕОХИ РАН. Даны теоретическое обоснование и прогноз изменения аналитических характеристик замещенных ароматических диаминов при их фотометрическом определении с ароматическими альдегидами. Методами УФ-, ИК-, ПМР-спектроскопии, квантовой химии выявлены соответствующие закономерности. Разработан методологический подход улучшения метрологических характеристик фотометрического определения первичных ароматических диаминов, состоящий в применении ароматических альдегидов с донорными заместителями как аналитических реагентов в сочетании с а-ПАВ линейного строения. Разработаны методики фотометрического определения о-, м-, п-

фенилендиамина и дианизидина в объектах окружающей среды и сельскохозяйственных объектах на уровне долей ПДК (НГОС = 0,01 мкг/см³).

Ростовский ГУ, кафедра АХ. Спектрохимическое изучение равновесия в системах органический галогенид – иод – растворитель позволило проследить влияние таких факторов как тонкая структура органического катиона, донорно – акцепторные и протолитические свойства растворителей на комплексообразующую способность галогенид ионов. Определение констант устойчивости полигалогенидов органических катионов выполнено методом разбавления, модифицированным методом Хагенмюллера и с использованием функции среднего числа. Разработан экспрессный спектрофотометрический способ определения диодбромидов фосфорсодержащих катионов переводением анионов в трииодиды ($\epsilon_{290}=4.6 \cdot 10^4$, $\epsilon_{367}=2.5 \cdot 10^4$), а катионов - в экстрагируемые хлороформом ионные ассоциаты с красителем эритрозином ($\epsilon_{570}=5.0 \cdot 10^4$). Научные исследования поддержаны грантом РФФИ 02-03-32448.

Московский ГОУ. Квантово-химическими методами проведено исследование спектрофотометрических свойств *o*-арилендиаминов с целью поиска новых органических реагентов на Se(IV). Изучена зависимость спектров поглощения модельных соединений от структуры ариленового остатка (фенилен-, 1,2-, 2,3- и 1,8-нафтилен-, 1,2- и 2,3-антрацен- и антрахинондиаминов и некоторых гетероциклических соединений - пиримидина, пиридина, диметилурацила, флуорена, акридина и фенантрена), а также влияние на эти спектры наличия S или N-заместителей.

Спектроскопическими методами (ИК, ЯМР, РФЭС) исследованы комплексы селена с 1,2-фенилендиаминном и N-фенил-1,2-фенилендиаминном. Предложено наиболее вероятное строение исследуемых соединений.

Спектрофотометрическим методом изучено взаимодействие Se(IV) с 1,2-фенилендиаминном и N-фенил-1,2-фенилендиаминном.

Разработана спектрофотометрическая методика, в экстракционно-фотометрическом варианте, определения Se(IV) с N-фенил-1,2-фенилендиаминном в природных, технологических и питьевых водах на уровне ПДК.

Люминесцентные методы. Саратовский ГУ, кафедра АХ и ХЭ. Изучено влияние 2-меркаптоэтанола и мицелл ПАВ на флуоресцентную реакцию определения биогенного амина – гистамина-с *o*-фталевым альдегидом. Показано, что только мицеллы блоксополимеров неионных ПАВ увеличивают интенсивность флуоресценции в 1.5-2 раза. Введение меркаптоэтанола стабилизирует аналитический сигнал и увеличивает интенсивность флуоресценции в 10 раз.

Флуориметрия, фосфориметрия. МГУ, кафедра АХ. Изучены особенности формирования спектров возбуждения-эмиссии модельных соединений и сформулированы принципы выбора условий для реализации синхронных флуориметрических и фосфориметрических измерений. На примере скрининга полиароматических углеводородов и ряда психотропных препаратов показано преимущество подхода, основанного на использовании трехмерного представления спектров возбуждения-эмиссии.

Спектроскопия диффузного отражения, цветометрия. МГУ, кафедра АХ. Метод спектроскопии диффузного отражения в сочетании с цветометрией использован для определения микроконцентраций фторид-ионов. В основу по-

ложено ослабление окраски комплексов тория с арсеназо I. В качестве носителя исследован силикагель Силохром-120.. Изучены чувствительность цветометрических функций как аналитических сигналов и погрешности измерений. Фотометрическим и цветометрическим методами изучено комплексообразование титана(IV) и меди(II) с пирогаллоловым красным и бромпирогаллоловым красным в присутствии катионогенного и неионогенного поверхностно-активных веществ. Найдены оптимальные условия образования комплексов и стехиометрия компонентов. Определены молярные коэффициенты поглощения и молярные коэффициенты цветометрических функций комплексов в присутствии бромидоцетилпиридиния и ОП-7.

Реагент хромотроп 2В использован как аналитическая форма для прямого определения нитрит-ионов методами сорбционной цветометрии, спектроскопии диффузного отражения и твердофазной спектрофотометрии. В качестве носителей применен силикагель Силохром С-120 и анионообменник АВ-17. Найдены условия образования и сорбции хромотропа 2В, исследована зависимость цветометрических характеристик от концентрации нитрит-ионов. Показаны преимущества использования цветометрических характеристик по сравнению с коэффициентом диффузного отражения. Разработана методика тестирования и сорбционно-оптического определения нитрит-ионов в морской воде.

Инфракрасная и КР-спектроскопия. Воронежский ГУ, кафедра АХ. Получены ИК-спектры ароматических аминокислот эпинефрина и фенилэфрина, осажденных на поверхности инертного, прозрачного в ИК-области монокристаллического кремния. Показано, что осаждение физиологически активных веществ из растворов при варьировании рН сопровождается их кристаллизацией в различных ионных формах.

Методом ИК-спектроскопии исследованы образцы катионитов, насыщенных адреналином. Установлено, что сорбция адреналина происходит по двум механизмам: ионообменному (по функциональным группам ионита) и необменному (за счет молекулярного поглощения).

ИВТЭ УрО РАН, лаборатория ФХМА. Методом КР спектроскопии выполнен цикл исследований всего ряда полуторных оксидов РЗЭ от La_2O_3 до Lu_2O_3 , а также CeO_2 , Pr_6O_{11} Tb_4O_7 . Отмечены трудности идентификации оксидов этим методом.

Научное приборостроение. СПбГУ, НИИ физики. В лаборатории спектрального анализа создан лабораторный автоматизированный универсальный спектрофотометр для оперативной записи спектров, предназначенный для исследования спектров флуоресценции, абсорбции, рефракции и отражения света жидкими средами различного состава и назначения.

Основные характеристики спектрофотометра:

- тип диспергирующей системы – дифракционный монохроматор;
- спектральная область сканирования – 250 – 1200 нм;
- минимальный шаг сканирования по спектру – 0,14 нм в области от 250 до 600 нм и 0,28 нм в области от 500 до 1200 нм;
- ошибка измерения длины волны – 1,5 шага;
- способ регистрации – фотоэлектрический;
- разрядность АЦП – 12;
- минимальное время усреднения – 5 мс.

Особенностью спектрофотометра является возможность непосредственного введения данных в управляющую ЭВМ по ходу измерений с последующим анализом полученных спектров при помощи того же компьютера. Кроме того, в созданной модели решена проблема быстрого получения как ненормированных характеристик исследуемой среды (например, спектра флуоресценции объекта после его возбуждения лазерным импульсом), так и относительных характеристик (например, измерение компонентов комплексного показателя преломления среды на основе поочередного снятия двух спектров с их последующей быстрой обработкой).

Спектрофотометр предназначен для исследования различной природы оптических спектров жидких сред с целью создания новых аналитических методов.

На основе исследований условий термokatалитической диссоциации молекул углеводородных газов разработана и создана действующая модель автоматизированного диффузионно-манометрического газоанализатора для контроля содержания водорода в его смесях с углеводородными газами (технологический газ нефтехимического производства). Разработка внедрена на ООО “Кириши-нефтеоргсинтез”. Газоанализатор прошел государственную сертификацию. Сертификат RU.E.31.001.A №15070 от 18.06.2003 г. Зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под №25003-03.

Создана новая модель газоразрядного эмиссионного газоанализатора для контроля содержания азота в аргоне на технологических линиях его производства или использования. В новой модели на основе микропроцессорной схемы полностью автоматизированы процессы измерения и обработки аналитического сигнала, а также разработана более эффективная схема стабилизации частоты возбуждающего разряд высокочастотного генератора. Газоанализатор внедрен в аналитическую практику ОАО “Балтийский судостроительный завод”.

СПбГУ, кафедра АХ. Разработан и исследован новый вариант газоразрядного атомизатора, позволяющего увеличить чувствительность анализа по сравнению с предыдущим вариантом за счет изменения геометрии разряда и увеличения давления балластного газа.

Предложен и исследован новый вариант импульсного газоразрядного ионизатора со смещенным потенциалом на тонкостенном металлическом полом катоде как источника ионов для времяпролетного масс-спектрометра.

Продолжена разработка многофункционального спектрометрического комплекса для неразрушающего, селективного по глубине элементного и фазового анализа ультратонких слоев поверхности в ангстремном диапазоне глубин. Принцип функционирования комплекса основан на проявлении эффекта полного внешнего отражения рентгеновского или гамма излучений в различных спектроскопических методиках (в нашем случае - мессбауэровская спектроскопия, рентгеновская рефлектометрия и рентгенфлуоресцентная спектроскопия).

ГНЦ ВНИИИМ. Разработана микроволновая плазменная эмиссионная спектральная методика определения содержания 9 примесей с использованием отечественных разработок: СВЧ генератора “Хромотрон-1” или “Хромотрон-6” (ОАО “Контакт”, г. Саратов) и регистрирующего устройства на диодных линейках (ТОО “Морс”, г. Троицк).

Рентгеновские методы

Иркутский ГУ. Исследован процесс формирования интенсивности длинноволновой рентгеновской флуоресценции при большом содержании элементов с высокими атомными номерами в матрице. Показано, что в этом случае определяющим в возбуждении рентгеновской флуоресценции является вклад М- и N- фотоэлектронов, а также L- и M- электронов Оже. Расчёты интенсивности рентгеновской флуоресценции углерода в матрицах элементов с высоким Z подтверждены экспериментальными результатами.

Предложен алгоритм нахождения экспериментальных параметров в формуле Бете для ионизации электронным пучком L- и M- оболочек атома. Уточнение этих параметров позволяет повысить правильность результатов расчёта спектрального состава первичного излучения рентгеновских трубок.

Оценена роль тормозного излучения комптоновских электронов при формировании рентгеновского фона в длинноволновой области рентгеновского спектра флуоресценции.

ИПТМ РАН. Разработан метод уменьшения угла расходимости для выходного пучка рентгеновского волновода-резонатора без снижения его интегральной интенсивности. Реально получены пучки шириной 20-40 нм и углом расходимости 0.05 градусов с плотностью характеристического излучения $1 \cdot 10^{12}$ фотон/см²сек при мощности исходного источника 200 Вт. Однако важнейшим результатом такой разработки является наблюдение возможности непрямого, опосредованного - через влияние на интерференционное поле стоячей рентгеновской волны, манипулирование параметрами пучка рентгеновского излучения.

МГУ, кафедра АХ. Рассмотрены факторы, влияющие на формирование аналитического сигнала при рентгенофлуоресцентном определении элементов на фильтрах различных типов. Показано, что концентрирование элементов на поверхности фильтров обеспечивает наибольшую чувствительность сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения. Для учёта межэлементных влияний величины поверхностной плотности элементов в образцах сравнения должны быть рандомизированы.

Институт монокристаллов НАН Украины. Изучены реологические характеристики (эластичность и прочность на разрыв) тонкослойных полимерных излучателей для рентгенофлуоресцентного анализа, получаемых предложенным ранее способом испарения воды после введения в неё полимера (желатина) и пластификатора (глицерина). Показано, что наилучшими характеристиками обладают плёнки, полученные при начальном массовом соотношении вода : полимер : пластификатор равном 1 : (0,025...0.05) : (0.01...0.03). Исследуемая вода может содержать до 1.5 г/л растворённых солей.

НПП "Буревестник" создана обновлённая версия аналитического программного комплекса для коротковолнового рентгеновского сканирующего спектрометра СПАРК-1-2М. Новая версия по сравнению с предыдущими предоставляет более широкие возможности для пользователей в части работы со средствами ведения архива результатов измерений на основе использования баз данных. Программное обеспечение предназначено для функционирования в операционных системах платформы Windows (98/ME/2000/XP).

Разработан программный комплекс (ПК “АНАЛИЗ”) для обучения потенциальных потребителей основам РФА и ознакомления с рентгеноспектральной аппаратурой, выпускаемой НПП “Буревестник”. ПК включает модифицированные аналитические программы к сканирующему спектрометру СПАРК-1-2М и ряд математических моделей, выполненных в оболочке MATCAD. Используя программы комплекса, обучающийся может научиться проводить градуировку, качественный и количественный РФА, полуколичественный анализ на рентгеновском волновом спектрометре. Пользователи могут промоделировать условия своего рентгенофлуоресцентного эксперимента с помощью следующего ряда встроенных математических моделей:

- массовые коэффициенты взаимодействия рентгеновского излучения с веществом;
- спектры рентгеновских трубок;
- расчёт мощности дозы рентгеновского излучения в прямом пучке рентгеновской трубки;
- закон Мозли;
- амплитудные спектры характеристического излучения химических элементов;
- эффективность детекторов;
- оценка ожидаемой погрешности рентгеноспектрального анализа;

В качестве примеров представлены модели реальных приборов и установок: энергодисперсионный анализатор серы в нефти; люминесцентный рентгеновский сепаратор алмазов; рентгенофлуоресцентный сепаратор руд.

Результаты, полученные в процессе тестирования и опытной эксплуатации, показали, что ПК может применяться для обучения студентов приборостроительных, металлургических и химических специальностей ВУЗов.

НПО “Спектрон” разработал универсальную программу для управления, настройки и проведения типовых испытаний всех типов спектрометров серии “СПЕКТРОСКАН МАКС”. Разработана специализированная программа определения серы в нефти и нефтепродуктах по заданной методике, основанная на использовании спектрометра “СПЕКТРОСКАН МАКС-FE”. Разработан новый модуль расшифровки спектров при проведении качественного рентгеноспектрального анализа.

Лаборатория ядерно-физических методов анализа ИХ ДВО РАН. В апреле 2003г введен в эксплуатацию анализатор следовых количеств вещества TXRF-8030c, первый энерго-дисперсионный анализатор в России и азиатском регионе, способный работать в пикограммовом диапазоне концентраций. Эксперименты по К-линиям с Mo-трубкой возбуждения позволили определить в образце из высушенной капли раствора, содержащей Ni с $m=10^{-9}$ г, предел обнаружения на уровне $Lim^{Ni} \sim 2 \cdot 10^{-12}$ г., что является минимальным значением для анализаторов энерго-дисперсионного типа.

Путем сопоставления результатов TXRF-анализа донных осадков океана с данными, полученными ранее EDXRF-методом по программе AZR, разработанной в лаборатории (ЖАХ, 2002, 44, 170 и X-ray Spectrom., 2003, 32, 56), показана необходимость и возможность дальнейшего совершенствования программного обеспечения TXRF (разработка Oxford) с целью более корректного учета эффектов межэлементного перекрытия аналитических линий.

Указанные возможности TXRF-определения элементов от Mg до ТПЭ позволяют резко расширить сферу применения анализатора следовых количеств вещества в

экологии, геологии и геохимии, химии чистых веществ, биологии и медицине. ИХ ДВО РАН приглашает к сотрудничеству организации Дальневосточного и иных регионов с целью наиболее эффективного использования анализатора TXRF-8030с в научной и производственной деятельности.

Институт рентгеновской оптики. Рентгенофлуоресцентный анализатор "Фокус П" для определения содержания элементов в пульпах и растворах сдан в эксплуатацию в октябре 2003 г. Анализатор установлен в сероплавильном цехе Надеждинского завода Заполярного филиала ОАО "ГМК "Норильский никель" для определения содержаний Ni и Fe в растворах и для управления технологическим процессом.

Рентгенофлуоресцентный волновой анализатор "Фокус ПВ" для определения содержаний Fe, Ni и Cu в пульпах и растворах продуктов автоклавного выщелачивания сдан в эксплуатацию в декабре 2003 г.

ИГХ СО РАН. Выполнены оценки величины вкладов потенциально возможных взаимных влияний элементов для широкого набора растительных материалов при прямом рентгенофлуоресцентном определении в них Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Sr. Установлено, что максимальный относительный вклад в суммарную интенсивность, как и в случае сред с высоким содержанием минеральной фазы, вносит флуоресценция, возбуждённая излучением трубки (84,6-99,6 %). Вклад эффектов рассеяния образцом первичного и флуоресцентного излучений (когерентного и некогерентного) увеличивается с уменьшением длины волны рентгеновской флуоресценции в направлении Ca, Fe и Sr, достигая 16,7 % для Sr. Вклад эффекта довозбуждения для большинства элементов превосходит 1 % и максимален для K α -линии (2-4 %) ввиду значительного содержания Ca в растительных материалах. Эти оценки подтверждают, что точность результатов, получаемых при РФА растений, может быть существенно повышена за счёт эффективного учёта матричных эффектов. Сопоставление способов прямого внешнего стандарта, стандарта – фона и α - коррекции с теоретически рассчитанными α_{ij} – коэффициентами при рентгенофлуоресцентном определении Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Sr в растительных материалах показало, что способ α - коррекции реализует самый эффективный учёт матричных эффектов. Это преимущество усиливается в условиях дефицита стандартных образцов, особенно острого для растительных материалов.

Методы локального анализа и анализа поверхности

МГУ, кафедра АХ. Создана теоретическая модель, описывающая формирование и развитие аналитического сигнала термолинзового эксперимента для твердых прозрачных образцов. Совпадение экспериментальных и предсказанных теоретически зависимостей свидетельствует о ее правильности и работоспособности. Модель применена при обработке экспериментальных результатов. Исследованы адсорбционные процессы в системе, содержащей полиэлектролит 2,10-ионен и хромат калия. Термолинзовая спектрометрия использована для изучения красителя активного ярко-красного 5СХ, привитого на поверхности кварца. При поглощении индуцирующего лазерного излучения происходит фотодеструкция красителя. Толщина слоя вещества на поверхности стекла не превышает 500 нм. Данные термолинзовой спектрометрии дополнены результатами

анализа поверхности методом электронной микроскопии в режиме регистрации вторичной электронной эмиссии.

Проведено сравнение условий термолинзового детектирования в объектах с малыми величинами оптического пути: капиллярах и микроканалах планарных химических микрочипов. Теоретически рассчитаны и экспериментально подтверждены оптимальные параметры оптической схемы термолинзового спектрометра, оценены метрологические характеристики определения модельной системы (ферроина) в статических условиях, составляющие $1 \cdot 10^{-8}$ М для микрочипа и $5 \cdot 10^{-8}$ для капилляров. Абсолютные пределы обнаружения совпадают и равны $3 \cdot 10^{-17}$ М.

ИМГРЭ. Разработан новый, оригинальный микронзондовый метод исследования формы вхождения (степени окисления, типа химической связи) атомов меди в кристаллическую структуру различных химических соединений и минералов. Метод заключается в исследовании изменений коэффициентов поглощения $L\alpha$ - и $L\beta_1$ -линий атомов меди $L_{II,III}$ -краями Cu (эффект самопоглощения) в различных образцах минералов в зависимости от валентности и типа (ковалентной, ионной) химической связи атомов меди. Коэффициенты поглощения определяются путём сравнения отношения интенсивности $L\alpha$ - и $L\beta_1$ -линий атомов меди, измеренного при двух различных ускоряющих напряжениях зонда 15 и 10 кВ в исследуемом образце и эталоне с известным коэффициентом поглощения. Работа выполнена на микронзонде "Camebax-microbeam".

Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ (грант 03-05-64282 а)

Нижегородский ГУ. Метод растровой Оже-микроскопии (РОМ) применен для определения локального элементного состава полупроводниковых наноструктур. Разработана методика РОМ-исследования состава самоорганизованных nanoостровков GeSi, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на поверхности кремния. Морфология поверхности исследовалась независимо методом атомно-силовой микроскопии, позволившей наблюдать массивы островков с латеральными размерами 50-900 нм в зависимости от параметров ростового процесса. Измерения проводились на сверхвысоковакуумном комплексе MultiProbe STM компании Omicron® Nanotechnology GmbH (диаметр электронного зонда <20 нм). Оже-спектры регистрировались полусферическим энергоанализатором. Профилирование структур осуществлялось распылением ионами Ar⁺. Достигнуто пространственное разрешение 75 нм в режиме сканирующей Оже-спектроскопии. Разработана методика быстрой записи спектра с последующей коррекцией положения электронного зонда и накоплением данных. Выявлено, что поверхность nanoостровков состоит, в основном, из Ge (95 \pm 3)% ат., а на глубине ~ 3-5 нм концентрация Ge уменьшается до (10 \pm 2)% ат.

Воронежский ГУ, кафедра АХ. Методом сканирующей зондовой микроскопии проведен анализ поверхностей сорбентов с нанометровым пространственным разрешением. На основании анализа структуры алифатических нейтральных аминокислот, сорбированных на данных поверхностях, получены пространственные изображения отдельных молекул, оценены их размеры и показано влияние гидратации.

ИГХ СО РАН. Разработаны методики рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА) костных тканей рыб, твердых осадков снежного покрова и доработана методика определения состава золы углей для микро-

анализатора Superprobe-733 (JEOL). Рассмотрены различные способы подготовки образцов к анализу и два варианта выбора оптимальных условий регистрации аналитического сигнала. Для РСМА мелких фракций размером 1-5 мкм предложен способ учёта размера анализируемой частицы с помощью аналитического выражения. По разработанной методике определения состава костных тканей на микроанализаторе Superprobe-733 определено содержание Na и Ca в отолитах большой голомянки, байкальского омуля и рыб, выловленных в Ангаре. По методике определения твёрдых осадков снегового покрова в регионе озера Байкал проведено определение фазового и химического состава твёрдых осадков снегового покрова по мониторинговому профилю в чистых фоновых зонах (Тибельти, Жемчуг, Большие Коты) и зонах высокого антропогенного давления (Шелехов, Иркутск, Ангарск, Усолье-Сибирское, Черемхово, Саянск). Изучение на микроанализаторе Superprobe-733 фазового и элементного состава твёрдой составляющей снегов по мониторинговому профилю позволило выявить зоны с разной степенью техногенной нагрузки, которые отличаются соотношением частиц природного и техногенного происхождения.

Изучена зависимость результатов РСМА силикатных минералов от используемых образцов сравнения. Анализ силикатных минералов может быть выполнен с помощью разных наборов образцов сравнения, имеющихся в лаборатории. Оценка метрологических характеристик позволяет утверждать, что результаты анализа соответствуют второй категории качества анализов международной программы тестирования геоаналитических лабораторий GeOPT.

ИОФ РАН и Ростовский ГУ. Установлена зависимость интенсивности рентгеновской флуоресценции и отражения от пространственного распределения содержания элемента в приповерхностном слое образца. Определены пути решения задачи восстановления пространственного распределения содержания элемента на основе измерения угловых зависимостей интенсивности флуоресценции и отражения при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе с использованием полного внешнего отражения первичного излучения.

Масс-спектрометрия

УГТУ-УПИ. Методом термодинамического моделирования изучено образование отрицательных фоновых и аналитических ионов в аргонной и гелиевой плазме индуктивно связанного разряда. Объяснены экспериментально наблюдаемые явления, оценены аналитические возможности использования отрицательных атомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

ИПТМ РАН. Продолжены работы по уменьшению фона в источнике тлеющего разряда в полой катодной, разработанной в лаборатории масс-спектрометрии. Ранее для этой цели было предложено оригинальное конструктивное решение в виде колпачка с узким отверстием на вершине полого катода, что позволило существенно снизить уровень фона. При этом снижение уровня фона пропорционально уменьшению диаметра отверстия в колпачке. Однако одновременно с уменьшением диаметра уменьшается амплитуда аналитического сигнала. Дальнейшее уменьшение уровня фона достигнуто благодаря распылению металлического геттера в разрядной камере источника в процессе анализа. Для этого колпачок на вершине полого катода изготавливается из геттерного

металла (Ta, Mo, Nb, Zr, W, Ti). Наиболее удобны для масс-спектрометрии моноизотопные ниобий и тантал (изотопом Ta-180 можно пренебречь, т.к. его содержание в природном тантале не превышает 10^{-4}), вносящие минимальные помехи в масс-спектр.

В процессе распыления анализируемого образца распыляется также колпачок на вершине полого катода. Материал геттера напыляется на внутренние поверхности разрядной камеры и связывает адсорбированные углеводороды, газы и воду. Энергия связи адсорбированных газов, воды и углеводородов возрастает более чем на порядок. Совместное действие колпачка на вершине полого катода и геттера, распыляемого в разрядной камере, позволяет уменьшить фон воды и углеводородов на три-четыре порядка без существенного уменьшения аналитического сигнала.

СПбГУ, кафедра АХ. Совместно с НПКФ “Люмэкс” разработан хромато-масс-спектрометр ГАЛС-311-МСД. В качестве детектора ионов нем используется времяпролетный масс-спектрометр, что позволяет адекватно регистрировать узкие хроматографические пики.

Разработан и исследован новый вариант газоразрядного атомизатора, позволяющего увеличить чувствительность анализа по сравнению с предыдущим вариантом за счет изменения геометрии разряда и увеличения давления буферного газа.

Предложен и исследован новый вариант импульсного газоразрядного ионизатора со смещенным потенциалом на тонкостенном металлическом полом катоде как источника ионов для времяпролетного масс-спектрометра.

Лазерная микроразрядная масс-спектрометрия.

МГУ, кафедра АХ. Теоретически и экспериментально изучены процессы генерации аналитического сигнала в методе лазерной микроразрядной масс-спектрометрии применительно к малоразмерным конденсированным системам на химически модифицированных поверхностях непористых носителей. Сформулирован ряд эмпирических закономерностей, которым подчиняется ионообразование в лазерной плазме, что позволило оптимизировать условия получения интенсивных пиков молекулярных ионов в масс-спектрах при анализе веществ различных классов.

Ядерно-физические и радиоаналитические методы

В развитии ядерно-физических методов более выпукло представлены направления, связанные с анализом объектов окружающей среды, разработкой новых подходов для определения природных и техногенных радионуклидов, включая метрологическое обеспечение анализа, а также методы нацеленные на локальный (в том числе послойный) анализ.

Иркутский ГУ. На основе количественной ЯМР спектроскопии ^1H , ^2H , ^{13}C , ^{17}O разработана процедура анализа пищевых продуктов без предварительной пробоподготовки, которая позволяет установить широтно-климатическое происхождение анализируемого материала, условия его изготовления; предложены методические подходы для определения содержания дейтерия в водах с использованием цикла “замораживание – размораживание”.

ГИРЕДМЕТ, совместно с ИЯИ РАН. По теме “Исследование неравновесных радиоактивных рядов с целью создания неразрушающего метода контроля U-235 и других радиоактивных элементов при очистке материалов, содержа-

щих высокообогащенный уран (ВОУ)”, исследованы альфа-спектры радионуклидов ряда урана и тория с целью инструментального определения альфа-излучающих изотопов. Составлен каталог альфа-частиц, испускаемых радионуклидами ряда урана и тория.

ВИМС. Утверждена новая "Методика выполнения измерений удельной активности радия-226 и урана-238 в рудных пробах гамма-спектрометрическим методом". Методика предназначена для проведения геологоразведочных, радиогеохимических, радиоэкологических и геоэкологических исследований и позволяет с использованием гамма-спектрометрии одновременно определять удельные активности Ra-226 и U-238 в пробах. Интервал определяемых содержаний (в процентах от равновесного урана-238): Ra-226– (0,005±1,0); U-238–(0,020±0,5). Методика отличается простотой пробоподготовки и анализа, экспрессностью.

Разработаны методические рекомендации “Радиационный контроль природных вод”, которые регламентируют порядок отбора водных проб, последовательность проведения радиационного контроля качества воды, заключающиеся в выполнении определения суммарных активностей альфа- и бета-излучающих радионуклидов, определения индивидуальных активностей радионуклидов: ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Po , ^{210}Pb , ^{234}U , ^{238}U , ^{228}Th , ^{230}Th , ^{232}Th , ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am . Используемые при радиационном контроле методики выполнения измерений утверждены Центром метрологии ионизирующих излучений ГП ВНИИФТРИ Госстандарта РФ.

ГНЦ ВНИИИМ. В рамках Российско-американской программы по учету и контролю ядерных материалов проведены межлабораторные сравнительные испытания по определению содержания урана, плутония и изотопного состава плутония. В качестве контрольного образца на уран использован отраслевой стандартный образец закиси-оксида урана, аттестованный в 1997 г. ВНИИИМ. В испытаниях приняло участие 20 лабораторий. В результате был разработан и аттестован государственный стандартный образец (ГСО 8363-2003) закиси-оксида урана на содержание урана: 84.784 ± 0.016 % (масс.). Погрешность аттестованного содержания соизмерима с погрешностью аттестации международного стандартного образца состава закиси-оксида урана CRM-129 (NBL, США). В качестве контрольного образца на плутоний был использован отраслевой стандартный образец состава металлического плутония (разработчик НПО Радиевый институт, г. С.-Петербург, 1989 г.) и пробы, специально приготовленного в ГНЦ ФЭИ, г. Обнинск, диоксида плутония. В испытаниях по плутонию приняло участие 7 лабораторий. Разработан и находится в стадии утверждения ГОСТ “Стандартные образцы системы государственного учета и контроля ядерных материалов”, который распространяется на стандартные образцы ядерных материалов, предназначенные для метрологического обеспечения измерений и устанавливает порядок их разработки, утверждения, регистрации, выпуска и применения.

Разработана методика определения 28 элементов-примесей в таблетках из оксида урана и в металлическом уране на масс-спектрометре ЭЛАН 6100 с плазменным (ИСП) источником ионов без отделения урановой основы.

СПбГУ, кафедра АХ. Разработана методика проведения селективного по глубине анализа методом Мессбауэровской спектроскопии и способы обработки получаемых результатов. Методика заключается в том, что изменение угла падения (скольжения) излучения меняет глубину его проникновения в объект, а регистрация зеркально-отраженного или вторичного излучения обеспечивает

получение информации с различных глубин исследуемого объекта. В основе способа обработки экспериментальных данных лежит подход, основанный на разбиении анализируемого слоя на подслои и использовании матриц распространения для характеристики элементного и фазового состава отдельных подслоев. Разрабатываемый нами подход носит общий характер и может применяться для других спектральных методов, работающих в геометрии полного внешнего отражения. Эффективность применения разрабатываемого подхода продемонстрирована на примере анализа железо-оксидных наноструктур.

ГЕОХИ РАН. Показано, что трибутилфосфат (ТБФ), насыщенный азотной кислотой, количественно растворяет твёрдый диоксида урана - основу облучённого ядерного топлива (ОЯТ). Это позволяет заменить стадии растворения ОЯТ в азотной кислоте и последующей экстракции U и Pu, на одну операцию - растворение ОЯТ в ТБФ- HNO_3 , что значительно уменьшит количества водных и органических токсичных, высокорadioактивных отходов. Показано, что UO_2 количественно растворяется в фазе ТБФ- HNO_3 , при этом U(IV) окисляется до U(VI) и образуется комплекс $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$; оксиды Np, Pu и Am в виде их твёрдых растворов с U также количественно растворяются, а вот механические смеси NpO_2 и PuO_2 с U не растворяются. Дальнейшее обращение с фазой ТБФ- HNO_3 , содержащей растворённые компоненты топлива, может быть осуществлено с применением суперкритического или жидкого CO_2 , что, однако, не исключает и других альтернативных подходов.

С использованием электростатического ускорителя экспериментально изучена модификация кристаллов оливина под воздействием пучка дейтронов. Этим экспериментом показана возможность моделирования процессов распада минеральных фаз в полях ионизирующих излучений, протекающих в околозвездном пространстве. С использованием экспериментального и численного моделирования изучена радиационно-индуцированная миграция углерода в модельных и природных кристаллах при низких температурах под воздействием радиации.

Исследованы возможности инструментального гамма-активационного анализа (ИГАА) и метода гамма-активационной автордиографии для определения микровключений элементов платиновой группы в геологических образцах. Показано, что с использованием ИГАА возможно определение всех элементов платиновой группы и золота в силикатных образцах с пределом обнаружения 10^3 - $10^5\%$. В методе контактной гамма-активационной автордиографии предел обнаружения элементов составляет до $\cong 10$ нг, при пространственном разрешении 10-20 мкм. Для экспериментальной проверки разрабатываемых подходов количественной гамма-активационной автордиографии разработан способ изготовления образцов сравнения, имитирующих микровключения с "бесконечной" толщиной некоторых элементов платиновой группы и сопутствующих металлов.

ИПТМ РАН. Разработана методика применения волновода-резонатора для повышения эффективности рентгенофлуоресцентного метода анализа при ионном возбуждении (PIXE). Методика заключается в установке волновода-резонатора непосредственно вблизи изучаемой мишени и транспортировки выхода вторичной рентгеновской флуоресценции практически без потерь до ППД, устанавливаемого вне камеры. Преимущества: рост регистрируемого выхода на 1-2 порядка, отсутствие бомбардировки детектора вторичными ионами и электронами, возможность элементного профилирования по поверхности с разреше-

нием 1 микрон и лучше, повышение регистрируемого выхода для ядерных реакций протон->гамма квант.

Творческий коллектив в составе Щекин К.И., Березкин В.В., Вайгачев А.А., Завелев В.З., Колосков С.А., Родионов В.Ю., Забельский В.К., Сазонов А.Г., Буянов С.А., Крутских В.А., Ухлинов Л.М., Коростелев А.Б., Яковлев Н.Е., Хусаинов А.Х. (руководитель Щекин К.И.) за работу **“Разработка, организация производства и внедрение в практику ядерно-физических комплексов многоэлементного анализа веществ и материалов”** отмечен в 2003 году премией Правительства РФ в области науки и техники. В частности, при участии членов этого коллектива были созданы и выпущены партиями до 20-ти экземпляров уникальные по быстрдействию и точности полупроводниковые спектрометры рентгеновского и синхротронного излучений для применения в ядерно-физических экспериментах. Только для нужд ГТК РФ с 1995 по 2002 гг. выпущено свыше 300 экз. спектрометрических систем нескольких модификаций для укомплектования малогабаритных энергодисперсионных рентгеновских приборов типа ПРИМ-1, ПРИМ-1М и ПРИМ-1РМ. Эта аппаратура продемонстрировала высокие метрологические характеристики и надёжность.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

В отчетном 2003 г. в области аналитического приборостроения были выполнены следующие работы.

Продолжена разработка многофункционального спектрометрического комплекса для неразрушающего, селективного по глубине элементного и фазового анализа ультратонких слоев поверхности в ангстремном диапазоне глубин. Принцип функционирования комплекса основан на проявлении эффекта полного внешнего отражения рентгеновского или гамма излучений в различных спектроскопических методах (в нашем случае – мессбауэровская спектроскопия, рентгеновская рефлектометрия и рентгенфлуоресцентная спектроскопия) (*СПбГУ, кафедра АХ*).

Запущены опытные партии

- портативного рентгенофлуоресцентного анализатора “Спектроскан S” для определения серы в нефти и нефтепродуктах с диапазоном определения концентраций (0,02 – 5)% (*НПО “Спектрон”*)
- рентгенофлуоресцентного анализатора АСЭ-1 для массовых анализов нефти и нефтепродуктов и других органических жидкостей на содержание серы в диапазоне концентраций (0,015 – 5)% (*НПО “Спектрон”*).
- полярографА ПЛС-2А с новой конструкцией универсального датчика, включающего, в том числе вращающийся твердофазный электрод повышенной надежности и модернизированную программу управления (*ООО “Инфратрон”, МИРЭА*).

В серийно выпускаемую аппаратуру внедрены выполненные по новым технологиям и решениям высоковольтный источник питания рентгеновской трубки, устройство охлаждения, новый формирователь и усилитель сигнала, позволивший в три раза увеличить загрузку счетного канала (*НПО “Спектрон”*).

Окончена разработка следующей аппаратуры:

- хромато-масс-спектрометр ГАЛС-311-МСД с использованием в качестве детектора время пролетного масс-спектрометра (*СПбГУ, кафедра АХ совместно с НПКФ “Люмэкс”*);
- газоразрядный анализатор повышенной чувствительности;
- импульсный газоразрядный анализатор со смещенным потенциалом на тонкостенном металлическом пологом катоде (*СПбГУ, кафедра АХ*);
- автоматизированный диффузно-манометрический газоанализатор водорода;
- газоразрядный эмиссионный газоанализатор с полной автоматизацией процессов измерения и обработки аналитического сигнала;
- лабораторный автоматизированный универсальный спектрофотометр для исследования спектров флуоресценции, абсорбции, рефракции и отражения света жидкими средами различного состава (*СПбГУ, НИИ физики*);
- установка флуоресцентной микроскопии с ССD-детектором для исследования процессов массопереноса, химических реакций и многофазных жидкостных потоков в каналах микрофлюидных аналитических систем;
- новый вариант биохимического микрочипового ДНК анализатора, в котором реализован метод полимеразно-цепной реакции в режиме реального времени (real-time ПЦР) с флуоресцентным детектором, позволяющим определять ДНК на уровне нескольких копий после проведения ПЦР (*СПбГУ, кафедра АХ*).
- малогабаритный антиоксидантный тестор для оценки оксидант/антиоксидантный баланс организма, антиоксидантной активности пищевых продуктов (*Уральский ГЭУ*);
- рентгеновский дифрактометр общего назначения уменьшенного веса и габаритов с оригинальным гониометрическим устройством/, обеспечивающим точность позиционирования 0, 01 углового градуса;
- новая модель анализатора МУЛЬТИ ФОТ-Ф для иммуноферментного анализа с фотометрическим или флуориметрическими режимами измерения повышенной чувствительности;
- многоканальный автоматизированный дозатор реагентов в лунки стандартных 96-луночных иммунологических планшетов с 4-мя независимыми каналами дозирования ДОЗАТРОН-8;
- термоэлектрический миллиосмометр - криоскоп МТ-5 для измерения концентрации осмотически активных веществ в биологических жидкостях и водных растворах и температур замерзания (*НПП “Буревестник”*);

Выполнен определенный объем работ по созданию и совершенствованию программного обеспечения для автоматизированных и автоматических анализаторов. Среди этих работ можно выделить следующие разработки:

- универсальная программа для управления настройки и проведения типовых испытаний всех типов спектров серии “СПЕКТРОСКАН МАКС”;
- специализированная программа для “СПЕКТРОСКАН МАКС-FE”;
- новый модуль расшифровки спектров при проведении качественного рентгеноспектрального анализа (*НПО “Спектрон”*);
- обновлена версия аналитического программного комплекса для коротковолнового рентгеновского сканирующего спектрометра СПАРК-1-2М, которая позволяет работать со средствами ведения архива результатов измерений на основе использования баз данных;

- программно-методический комплекс “АВА Win” для управления вольтамперометрическими анализаторами АВА-1 и АВА-2 для регистрации и обработки вольтамперограмм, в том числе измерения с псевдофоном, контроля работоспособности анализатора (*НПП “Буревестник”*);
- программа для обработки циклических вольтамперограмм (*МИРЭА*).

Проведены исследования условий термолинзового детектирования в объектах с малыми величинами оптического пути. Рассчитаны и экспериментально подтверждены оптимальные параметры оптической схемы термолинзового спектрометра (*МГУ, кафедра АХ*).

Введены в действие компьютеризованные испытательные стенды для определения времени защитного действия противогазовых средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) для приготовления в динамическом режиме паро- и газовых смесей циклогексана, хлора, сероводорода, диоксида серы, аммиака, оксидов азота. Стенд оснащен газоанализаторами для определения коэффициента проникновения аэрозоля хлорида натрия через СИЗОД. Стенд содержит аэрозольную камеру, генератор аэрозоля, систему раздела фаз входа-выхода, датчик давления, соединенный с планшетным фотометром (*ВНИИМ*).

Разработаны отдельные устройства и механизированы высокочувствительного малогабаритного рентгено-флуоресцентного анализатора жидких и твердых тел для получения более высоких аналитических и эксплуатационных характеристик (*НПО “Спектрон”*).

Начата разработка нового поколения кристалл-дифракционных сканирующих спектрометров для воздушной области спектра с дополнительным графитовым кристалл анализатором, пробоподающим устройством программной самодиагностики неисправности аппаратуры (*НПО “Спектрон”*).

Разработан программный комплекс ПК “АНАЛИЗ” для ознакомления потребителей с рентгеноспектральной аппаратурой НПП “Буревестник” и обучения основам рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (*НПП “Буревестник”*).

В отчетный период разработкой и выпуском аналитической аппаратуры собственного производства, а также реализацией приборов отечественного и зарубежного изготовления занимались ряд фирм, что во многом способствовало оперативному оснащению аналитических служб практически всеми видами аналитических приборов, используемых, в первую очередь, в рутинном анализе, и разнообразным лабораторным оборудованием. Большой перечень аппаратуры и оборудования представляют такие фирмы, как “Аквилон”, “Эконикс”, “Эконикс-Эксперт” (Москва), “Вольта”, “Люмэкс” (Санкт-Петербург), “Лига” (Саратов), “Лабораторное оборудование и приборы” (Санкт-Петербург). Кроме того, функционируют фирмы с достаточно узкой специализацией реализуемой аппаратуры, такие как “Техноаналит”(Томск), “Витахром”, ОАО “Союзцветметавтоматика”, “Кортэк” (Москва), ЮМХ (Томск), АО Черметавтоматика (Москва), “НПВФ АНКОН-АТ-2”, АНИОНТМ (Новосибирск), Практик-НЦ(Москва).

Необходимо отметить следующие особенности очередного периода в области аналитического приборостроения:

Научно-исследовательские работы в основном ведутся по совершенствованию спектральных приборов с целью повышения аналитических и эксплуатационных параметров приборов.

Основная масса приборов – это автоматизированные системы с программным обеспечением, которые постоянно совершенствуются и этому посвящены работы многих исследователей.

На рынке аналитических приборов хорошо себя зарекомендовали многие фирмы Москвы, Санкт-Петербурга, Новосибирска, Томска, Саратова, которые активно работают по обеспечению анализаторами, требуемой аппаратурой отечественного и зарубежного производств.

АНАЛИЗ ВАЖНЕЙШИХ ОБЪЕКТОВ

Неорганические соединения

В ИХВВ РАН разработана универсальная методика измерения изотопного состава изотопно-обогащенного кремния и его летучих соединений - силана и тетрафторида - на лазерном масс-спектрометре ЭМАЛ-2. Методика основана на переводе всех веществ в метасиликат калия и осаждение его раствора на подложку из высокочистого германия. Калий, входящий в соединение с кремнием, используется в качестве внутреннего изотопного стандарта, что существенно повышает сходимость и правильность результатов. Погрешность определения основного изотопа достигла 0,002% при степенях обогащения 99,9% (Проект МНТЦ 1354).

Разработана методика определения кислорода в кремнии на тандемном лазерном масс-рефлектроне. Методика основана на применении предварительной импульсной очистки поверхности сдвоенным лазерным импульсом от адсорбированного кислорода. Аналитические характеристики исследованы на комплекте стандартных образцов CRM 369 (Институт стандартных материалов и измерений, Гиль, Бельгия). Получена линейная зависимость аналитического сигнала от определяемого содержания в интервале $2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-6}$ % масс. $S_r = 0,23$. Предел обнаружения, рассчитанный из фона вблизи линии $^{16}\text{O}^+$, составил $7 \cdot 10^{-7}$ % масс. (Программа ОХНМ РАН).

ИХВВ РАН, совместно с ННГУ им. Н.И. Лобачевского проведена идентификация примесей органических и галогенорганических веществ в тетрахлориде германия высокой чистоты хромато-масс-спектрометрическим методом на приборе Agilent 6890/5973N с ионизацией электронным ударом. Для повышения эффективности газохроматографического разделения примесей и абсолютного их концентрирования впервые применен метод бинарной фазы переменной емкости. В исследуемых образцах обнаружено 23 примеси, из них бромдихлорметан, дибромхлорметан, 1,2-бромхлорэтан, 1,1,1-трихлорэтан, 1,1-дихлорпропан, метилциклогексан и толуол обнаружены впервые.

ИХВВ РАН, совместно с ИНХС РАН разработали методику высокочувствительного газохроматографического определения органических веществ в силане. Впервые для анализа силана использован капиллярный вариант газовой хроматографии, для разделения – новый адсорбент политриметилсилилпропин, нанесенный в виде равномерной пленки толщиной 0,4 мкм на внутреннюю поверхность кварцевого капилляра. Для реализации разделительных возможностей капиллярной колонки проводилось удаление основного компонента – силана – взаимодействием его с гидроксидом калия с последующим криофокусированием

определяемых примесей. Пределы обнаружения углеводородов $C_1 - C_4$ составили $(2 - 6) \cdot 10^{-7}$ % мол., что на порядок лучше достигнутых ранее с использованием насадочных колонок (Программа ОХНО РАН).

Разработана методика газохроматографического определения углеводородов $C_1 - C_4$ и фреонов в тетрафториде кремния высокой чистоты на установке, созданной на базе хроматографа Цвет-100. Применен вариант реакционной газовой хроматографии с удалением основного вещества – тетрафторида кремния. Пределы обнаружения углеводородов $C_1 - C_4$ составили $(6-9) \cdot 10^{-6}$ %, фреонов – $5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$ %. Анализ образцов тетрафторида кремния, включая моноизотопный, показал присутствие углеводородов на уровне $10^{-3} - 10^{-4}$ %, фреонов – 10^{-4} %. Правильность контролировали методом варьирования навески и сравнением с данными ИК- и микроволновой спектроскопии (Программа ОХНМ РАН).

ВНИИМ им. Д.И. Менделеева. В 2003 году разработаны и внедрены в практику следующие новые методики:

- Методика определения примесей азота и оксида углерода в сероводороде
Предназначена для определения примесей азота и оксида углерода в сероводородном сырье, при минимально определяемой объемной доле их в газовых пробах на уровне 0,01 %. Методика основана на газохроматографическом определении примесей азота и оксида углерода в сероводороде при использовании детектора по теплопроводности. Методика обеспечивает определение с относительной погрешностью не более 10 % при доверительной вероятности 0,95.

- Методика определения диоксидов углерода и серы в сероводороде.
Предназначена для определения примесей диоксида углерода и диоксида серы в сероводородном сырье, при минимально определяемой объемной доле их в газовых пробах на уровне 0,01 %. Методика основана на газохроматографическом определении примесей диоксида углерода и диоксида серы в сероводороде при использовании детектора по теплопроводности.

Методика обеспечивает определение с относительной погрешностью не более 10 % при доверительной вероятности 0,95.

- Методика определения примесей алифатических углеводородов (C_1-C_6) в сероводороде.

Предназначена для определения примесей алифатических углеводородов (C_1-C_6), в сероводороде при минимально определяемой объемной доле их в газовых пробах на уровне 0,01 %. Методика основана на газохроматографическом определении примесей углеводородов и в сероводороде при использовании пламенно-ионизационного детектора. Методика обеспечивает определение с относительной погрешностью не более 10 %, при доверительной вероятности 0,95.

- Методика определения летучих органических веществ в сероводороде.
Предназначена для определения в сероводороде суммарного содержания примесей летучих органических веществ с числом атомов углерода в молекулах более 6, при их минимально определяемой объемной доле в газовых пробах на уровне - 0,001 %. Методика основана на предварительном улавливании органических примесей на адсорбционной трубке с полимерным сорбентом – Tenax-TA, последующей термодесорбцией их в испаритель хроматографа и газохроматографическом определении при использовании пламенно-ионизационного детектора. Методика обеспечивает определение суммарной концентрации летучих органических веществ в сероводороде с относительной погрешностью не более 10 %, при доверительной вероятности 0,95.

На кафедре АХ СПбГУ предложен новый органический реагент из класса солей тетразолия для фотометрического определения мышьяка и сурьмы – 5(1,3-бенадиоксол-5-ил)-2-(4-иодфенил)-3-фенил-2Н-тетразолия хлорид), превосходящий по коэффициентам молярного поглощения образующихся с аналитами фотометрируемых соединений известные аналоги.

В аналитической лаборатории ИНХ СО РАН разработана система аналитического контроля качества монокристаллов ортогерманата висмута (ВОГ), обладающего заданными оптическими и сцинтилляционными характеристиками, включающая

- определение содержания 50 элементов-примесей в диапазоне концентраций 10⁻⁴ – 10⁻⁶ % масс. Методами атомно-эмиссионной спектроскопии (ААС) и лазерной масс-спектрометрии (ЛМС) в исходных (оксиды германия и висмута), промежуточных (кристаллы ВОГ, не отвечающие заданным требованиям) и конечных (бездефектных) монокристаллах ВОГ;

- прецизионное (с погрешностью 0,1-0,5%) определение основных компонентов (германия и висмута) методами ААС и гравиметрии в отходах ВОГ с целью их дальнейшей переработки, очистки и возвращения в технологический цикл;

- накопление данных по примесному составу анализируемых объектов с целью установления критических значений суммарного содержания микроэлементов;

- проведение исследований по направленному легированию монокристаллов ВОГ оптически активными примесями (Cr и Fe) с целью установления корреляций типа состав-свойства.

В НПО “Спектрон” разработаны

- методики количественного определения элементов в разбавленных пробах коррозионных отложений на рентгеновском флуоресцентном спектрометре “Спектроскан”;

- методика количественного определения элементов в катализаторах;

- методические указания по определению Ni и Cr при промывке контура атомных станций (на примере Нововоронежской АЭС);

- методические указания по определению состава гальванических ванн.

В Чувашском ГУ на кафедре АХ предложен метод определения металлов с использованием фотогенерированного брома. Предел обнаружения 2 мкг/мл при S_r не более 5%.

Кафедра АиФХ Челябинского ГУ, ОАО Челябинский цинковый завод. Предложены и адаптированы к применению в лаборатории ОФХМ ЧЦЗ методики определения цинка, а также примесей сопутствующих металлов (марганца и железа) в ряде технологических растворов цинкового производства. Содержание цинка устанавливают его комплексометрическим титрованием с использованием ртуть-селективного мембранного электрода в цитратном буферном растворе после отделения марганца в виде диоксида. Суммарное содержание цинка и железа определяют после отделения марганца комплексометрическим титрованием в ацетатном буферном растворе. Общее содержание металлов находят титрованием исходного раствора в ацетатном буферном растворе. Количество примесей оценивают по разности титрований. Время одного титрования с обработкой результатов занимает от 2 до 10 мин. Сходимость пяти параллельных титрований характеризуется относительной ошибкой определения 0,1-0,3% при n = 5 (n - количество параллельных определений).

ОАО «Уралредмет». С использованием спектрометра с ИСП-плазмой «CIROS^{CCD}» фирмы «Спектро» разработаны и внедрены методики определения Nb, Ni, Al, Fe, Ta, W, Mo, Mn, Zr, Cu, Cr в лигатурах ниобий-никель. В качестве альтернативного метода разработаны методики с использованием рентгенофлуоресцентного метода на квантометре СРМ-25.

На отечественном анализаторе «МЕТАВАК-АК» отработаны и внедрены в аналитический контроль методики определения азота в сложных лигатурах, содержащих тугоплавкие элементы. На анализаторе «МЕТАВАК-СS» отработаны методики определения углерода и серы в пробах сырья для молибденсодержащих лигатур, в заготовках для плавки ванадия электроннолучевого и готовой продукции.

ИПТМ РАН. Разработана методика пламенного атомно-абсорбционного определения 10-ти примесей (Fe, Ca, K, Na, Ni, Zn, Mn, Cr, Mg, Al) в перспективном источнике энергии – кобальтате лития LiCoO₂.

Минеральное сырье. ВИМСом утверждены в качестве отраслевых следующие методики:

- «Определение меди, цинка и свинца рентгеноспектральным методом в горных породах и рудах». Интервал определяемых содержаний: Cu - 0,02 - 2,0 %; Zn - 0,005 - 2,0 %; Pb - 0,005 - 2,0% (ГУГГП "Янгеология").
- «Определение содержания оксида железа (общего) в кварцевых песках рентгеноспектральным флуоресцентным методом в полевых условиях». Интервал определяемых содержаний: 0,05 - 1,0 % (ЦНИИГеолнеруд).
- Методические рекомендации "Многоэлементный рентгеноспектральный анализ породообразующих элементов" (ВСЕГЕИ).
- «Определение содержания серы в минеральном сырье разнообразного состава ионохроматографическим методом». Интервал определяемых содержаний: 0,01 – 10,0 % масс. (ВИМС).

Рассмотрен проект отраслевой методики «Определение концентраций породообразующих компонентов горных пород, руд и минералов методом АЭС с ИСП» (ЦНИИГеолнеруд).

В ВИМСе разработана методика лазерной люминесцентной спектроскопии из микронавесок с оценкой времени свечения. Методика обеспечивает выявление микропримесей, рассеянных в матрице объекта и их диагностирование.

В ИЗК СО РАН для рентгеновского спектрометра S4-EXPLORER фирмы Bruker AXS (ФРГ) разработаны методики рентгенофлуоресцентного определения в алюмосиликатных горных породах Ti, V, Ba, La, Ce и Nd (интервалы определяемых содержаний: TiO₂ - 0.004 - 1.85 %, V - 0.0003 - 0.032 %, Ba - 0,004 - 0,225 %, La - 0,0006 - 0,008 %, Ce - 0,0006 - 0,015 % и Nd - 0,001 - 0,007 %); следовых элементов Rb, Sr, Y, Nb и Zr (интервалы определяемых содержаний: Rb - 0,0011 - 0,15 %, Sr - 0,0005 - 0,33 %, Y - 0,001 - 0,013 %, Nb - 0,0003 - 0,0380 % и Zr - 0,0027 - 0,047 %); следовых элементов Ni и Zn (интервалы определяемых содержаний: Ni - 0,0005 - 0,13 % и Zn - 0,0024 - 0,2 %); следовых элементов Pb, U и Th (интервалы определяемых содержаний: Pb - 0.0005 - 0.023 %, U - 0.0003 - 0.013 % и Th - 0.0003 - 0.006 %). Методики внедрены в аналитическую практику Центральной аналитической лаборатории Ботубинской геологоразведочной экспедиции АК «АЛРОСА».

Для энергодисперсионного спектрометра с полупроводниковым детектором и поляризатором разработана методика рентгенофлуоресцентного определения содержаний следовых элементов Mo, La и Ce в горных породах.

Благородные металлы

Продолжается работа по пересмотру действующих и разработке новых стандартов на методы анализа благородных металлов и их сплавов в соответствии с планом НИР **Гохрана России** на 2002–2005 г.г. В работе принимают участие аналитические лаборатории ведущих предприятий и организаций отрасли. В 2003–2004 г.г. в Госстандарт России представлен проект ГОСТ Р «Платина. Методы анализа» (сборник содержит 4 стандарта на методы анализа платины, руководитель разработки – Гохран России). Подготовлены окончательные редакции проектов ГОСТ Р «Драгоценные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа» (разработчик – ОАО «Иргиредмет») и проекта ГОСТ Р «Золото. Методы анализа» (сборник содержит 3 стандарта на методы анализа золота, руководитель разработки – «Гиредмет»).

В ИХХТ СО РАН проведены экспериментальные исследования гетерогенных и газофазных процессов в неравновесной кислородной плазме комбинированного тлеющего разряда при введении в плазму образцов арсенопиритной руды и концентратов с содержанием золота порядка 100 г/т.

Продолжено изучение эффекта селективного возбуждения золота в неравновесной кислородной плазме комбинированного тлеющего разряда. Проведены измерения электронной температуры по относительной интенсивности атомных линий железа и газовой (вращательной температуры) по молекулярной полосе ОН. Установлено, что электронная температура в зоне наблюдения на порядок превышает газовую. Высокая скорость окислительных процессов при температуре 1200 К определяется значительной концентрацией атомарного кислорода (0.1-1 %) и молекул кислорода, находящихся в химически активных формах. В этих условиях золото находится практически полностью в атомарной форме, так как образование оксидов полностью подавлено. Данный механизм характерен для всех платиновых металлов, что подтверждено с синтетическими объектами, содержащими платину и палладий в хлоридной форме.

Подтверждена принципиальная возможность разработки методики прямого анализа порошковых материалов (экспресс-анализа) на содержание осмия в комбинированном тлеющем разряде. Проведены исследования условий возбуждения осмия в неравновесной кислородной плазме с синтетическими образцами, с матрицей из оксида алюминия с содержанием осмия 0,1 %. Подобраны режимы возбуждения Os в неравновесной кислородной плазме комбинированного тлеющего разряда.

На кафедре аналитической химии Красноярского ГУ исследована сорбция осмия в различных степенях окисления (VIII, VI, IV), рутения (III, IV) и золота (III) силикагелями, химически модифицированными одновременно меркапто- и аминогруппами. Показано, что в кислых и слабокислых растворах взаимодействие происходит с меркаптогруппами, а в щелочной области pH - по анионообменному механизму с первичными аминогруппами.

Силикагели, химически модифицированные амино- и меркаптогруппами, количественно извлекают осмий(VIII) и осмий(VI) из растворов хлороводород-

ной кислоты. Осмий(IV) при комнатной температуре не извлекается сорбентами с меркаптогруппами в широкой области кислотности. Однако при переходе к рН 2 - 6 наблюдается увеличение степени извлечения осмия (IV) до 90%.

При комнатной температуре рутений(III) не извлекается данными сорбентами. Увеличение температуры до 90°C приводит к увеличению степени извлечения до 99,9%. Рутений(IV) на 10 – 20% извлекается при комнатной температуре. Повышение температуры до 90°C приводит к увеличению степени извлечения до 99%. Методом ЭПР показано, что рутений находится в поверхностном комплексе в степени окисления +3 и координирует две меркаптогруппы. Эти данные подтверждаются значениями сорбционной емкости, свидетельствующими об образовании на поверхности сорбента соединения с соотношением Ru:S = 1:2.

Силикагели, химически модифицированные одновременно меркапто и аминокгруппами, количественно извлекают золото(III) в широком диапазоне кислотности. При облучении влажных сорбатов, охлажденных до температуры жидкого азота (77К), в фазе сорбента возникает интенсивная люминесценция с максимумом при $\lambda=575$ нм. Наличие люминесценции свидетельствует о степени окисления золота в поверхностном комплексе, равной +1, и координации его с меркаптогруппами.

Степень извлечения платины(IV) кремнеземом, химически модифицированным N-аллил-N'-пропилтиомочевинной, в широком диапазоне кислотности при комнатной температуре составляет 98–99% при времени установления сорбционного равновесия, не превышающем 10 мин. При облучении ультрафиолетовым светом влажные сорбаты, охлажденные до 77К, люминесцируют оранжево-красным светом ($\lambda_{\max}=585$ нм). Это явление использовано при разработке методики низкотемпературного сорбционно-люминесцентного определения платины в катализаторе на основе алюминия. Степень извлечения серебра меркаптопропилсиликагелем из 3 - 0,1 М HNO₃ составляет 99% при времени установления сорбционного равновесия, не превышающем 2-3 мин. Из растворов хлороводородной кислоты серебро извлекается незначительно. С увеличением рН степень извлечения серебра увеличивается, достигая максимального значения при рН 2-8. Спектр люминесценции в данных условиях представляет собой широкую бесструктурную полосу, расположенную в области 400-600 нм, с максимумом при 550 нм. Интенсивность люминесценции сорбатов возрастает при увеличении содержания серебра в фазе сорбента. Данный эффект использован при разработке методики низкотемпературного сорбционно-люминесцентного определения серебра. Предел обнаружения серебра, рассчитанный по 3S-критерию, составляет 0,15 мкг/0,1г. Методика использована при определении серебра в природных водах.

В ИНХ СО РАН продолжают исследования по определению платиновых металлов в образцах черных сланцев. Проведено определение золота, серебра и платины в стандартных образцах черных сланцев модифицированным методом атомно-эмиссионной спектроскопии с применением регистрации МАЭС (МАЭС – многоканальный анализатор эмиссионных спектров). Определение проводилось методом добавок. Вновь полученные результаты прямого определения благородных металлов в черносланцевых материалах еще раз подтвердили справедливость ранее полученных (1994-1999) и опубликованных данных по промышленным содержаниям этих металлов в ряде черносланцевых золоторуд-

ных материалов.

ИПТМ РАН. Исследованы возможности различных спектроскопических методов для определения Pd, Pt, Au в шахтных отвалах. Обнаружено сильное влияние матричных элементов, вносящих существенные систематические погрешности, не устранимые методом добавок, в прямом пламенном атомно-абсорбционном анализе растворов после разложения проб. Для устранения влияния матрицы исследован процесс концентрирования примесей на сорбенте волокнистой структуры ПОЛИОРГС^(R) VI, разработанном и изготовленном в ГЕОХИ РАН. Найдены оптимальные условия, обеспечивающие стабильную сорбцию палладия на уровне ~70%, золота ~ 85%, платины ~ 97%. Разработана методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения палладия, платины и золота с пределом обнаружения $10^{-4} \div 10^{-5} \%$. Для определения более низких концентраций был использован метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, позволяющий определять Pd, Pt и Au с пределом обнаружения $10^{-5} \div 10^{-7} \%$.

На кафедре аналитической химии МГУ предложен сорбционно-рентгенофлуоресцентный метод определения золота и платины в растворах сложного состава, полученных после разложения руд и горных пород. Пределы обнаружения золота и платины в руде и породах составили $3 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-5} \%$.

ИГЕМ РАН. Разработана эффективная методика концентрирования и инструментального определения (ААС и ICP-МС) золота (III) с применением полимерного хелатного сорбента – полистирол-азо-2-аминобензола, которая апробирована на стандартных образцах сульфидных руд и силикатных пород (РЗК-3), РЗС-3, РЗС-4, РУС-2, РУС-3, ОХ М16, S6). Sr составляет 0,05 в интервале содержаний золота (III) – $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-6} \%$. Метод внедрен в аналитическую практику института.

В ГЕОХИ РАН разработана сорбционно-ЭТААС методика определения золота, платины и палладия в калийно-солевых отходах калийных предприятий Верхнекамья и продуктах их переработки. Установлено, что руды и каменная соль содержат золото, платину и палладий в нерастворимом в воде остатке (Н.О.). Их содержание представляет промышленный интерес. Для извлечения металлов применен способ низкотемпературного обжига с последующим выщелачиванием элементов растворами серной и соляной кислот. Минерализацию органической составляющей проб проводили в аналитических автоклавах в смеси HNO_3 H_2O_2 , сорбционное концентрирование металлов осуществляли на сорбенте Полиоргс IV. В Н.О. шламов обогатительных фабрик ОАО «Уралкалий» было найдено (г/т) золота 0,5 – 3, платины 2 – 15 и палладия 1 – 25. Было установлено, что золото присутствует в форме карбонилгалогенидов, а платина и палладий – в виде сложных органических соединений.

В Томском ПУ разработана методика определения платины в золоторудном минеральном сырье и продуктах его переработки методом инверсионной вольтамперометрии в интервале содержаний $2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-7} \%$. Предложен способ удаления золота из анализируемой пробы путем введения Fe (II) и щавелевой кислоты и облучения раствора УФ. Метрологические характеристики определения платины методом ИВ улучшаются, если проводить определение не по току пика, а по общей площади под всеми электроположительными пиками. Методика внедрена в геолого-аналитическом центре «Платина-золото» при Томском ПУ. Правильность методики оценивалась путем участия в межлабораторном со-

поставительном анализе стандартных образцов медного и никелевого шламов, подготовленных для аттестации Красноярским исследовательским центром металлургических технологий и сертификации ОАО «Сибцветметниипроект».

Большой интерес представляют работы Томского ПУ в области исследования противораковых препаратов. Разработана методика определения платины в биологических материалах методом инверсионной вольтамперометрии. Методика предусматривает разрушение органической составляющей пробы, переводение платины в форму $PtCl_4^{2-}$, определение платины (IV) методом ИВ.

Методом инверсионной вольтамперометрии изучена способность полиакриламидного геля накапливать цисплатин в различных органах живого организма. Результаты исследования показали, что из геля, пропитанного цисплатином, платина (IV) диффундирует в ткани и органы живого организма. Максимальное содержание платины (IV) обнаружено в почках, наименьшее содержание платины (IV) находится в крови. Методом инверсионной вольтамперометрии проведена оценка тканевого распределения платины у больных раком легкого. Объектами исследования служили образцы опухоли, регионарных лимфатических узлов, периферической крови и легочной ткани у больных раком легкого III стадии. При внутривенном введении цисплатина наибольшее количество платины обнаружено в опухолевой ткани (29.9 ± 0.081 мг/кг), затем в регионарных лимфатических узлах (3.7 ± 0.247 мг/кг) и наименьшее количество в легочной ткани (1.7 ± 0.117 мг/кг) и периферической крови (0.8 ± 0.086 мг/кг). Полученные результаты свидетельствуют о концентрации препарата именно в опухолевых клетках по сравнению с легочной тканью и кровью. Это позволяет использовать цисплатин в качестве радиосенсибилизатора в момент проведения сеанса интраоперационной лучевой терапии, что улучшает результаты комбинированного лечения.

ИОНХ РАН. Предложена ускоренная методика потенциостатического кулонометрического определения иридия в гексанитрокомплексах иридия $[Ir(NO_2)_6]^{3-}$, образующихся при «нитровании» - процессе, применяемом в технологии и анализе Pt-содержащих объектов для отделения иридия от неблагородных металлов и золота. Методика включает предварительное превращение гексанитрокомплексов иридия (III) в электроактивные хлорокомплексы иридия (IV) путем нагревания анализируемых растворов с HCl в микроволновой (МВ) печи. Благодаря применению МВ-облучения превращение нитрокомплексов иридия (III) в хлорокомплексы иридия (IV) происходит за 10-15 мин, что существенно быстрее, чем при термическом нагревании, требующем десятки часов.

В ФГУП "ЦНИГРИ" разработана и утверждена в качестве отраслевой методика "Кинетическое фотометрическое определение иридия с предварительным сорбционным концентрированием". Интервал определяемых содержаний 0,005 - 1,9 г/т.

Природные и синтетические органические вещества, элементоорганические соединения, полимеры

НИОХ. Комплексом аналитических методов (элементный анализ, термический анализ, спектроскопия ИК и ЯМР ^{13}C и ^{31}P) исследованы образцы полифенольных фракций, выделенных с использованием механохимической обработки из торфа различных месторождений Томской области.

Подобраны условия анализа промежуточного и конечного продуктов синтеза высокоэнергоемкого вещества CL-20 (компоненты твердого топлива нового поколения). Подобраны оптимальные условия разделения многокомпонентной смеси производных пиримидина в условиях обращеннофазовой ВЭЖХ.

Разработана ГХ/МС методика разделения и анализа труднолетучих биологически активных веществ природного происхождения. Разработаны методы анализа новых композиций продуктов из растительного сырья, имеющих ростовую активность. Проведено хроматографическое исследование экстрактов корней барбариса сибирского.

Дальневосточный ГУ, кафедра АХ. Методом ГХ/МС в *Maackia Amurensis* идентифицировано 9 алкалоидов. Идентифицирован новый хинолизидиновый алкалоид N-ацелцитизин, обнаружен алкалоид 3,4-дегидромаакиамин, ранее не описанный для данного вида растений. Методами ЖХ-МС и ГХ-МС исследован состав дитерпеновых алкалоидов некоторых видов аконитов, произрастающих на территории Приморского края.

НПО “Спектрон”:

- Разработаны Методические указания и проведены межлабораторные испытания для методики определения органического хлора в нефти способом внутреннего стандарта в соответствии с ИСО.
- Разработаны Методические указания по определению брома в каучуках.

Институт монокристаллов НАН Украины. Показана возможность применения ICP-AES для изучения примесного состава золы растений и раковин водных моллюсков.

Казанский ГУ, кафедра АХ. Изучены реакции водорастворимых производных 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола в нейтральных и щелочных растворах с электрогенерированными окислителями. Определены вольтамперметрические характеристики пространственно затрудненных фенолов на стационарных твердых электродах из платины, золота и стеклоугерода.

ИНЭОС РАН. Разработана методика определения следовых количеств карбонильных соединений: ацетона, ацетальдегида, формальдегида в сточных водах Института. Разработаны методики определения карбонильных групп в окисленных крахмалах, аминогрупп в ряде глюкозаминов и азиридиновых соединениях.

ИНЭОС РАН, лаборатория микроанализа. Разработана методика определения небольших содержаний азота в полимерах и бактерицидном лаке «Интерцид» с использованием микроволнового разложения по Кьельдалю без отгонки аммиака и кулонометрического титрования.

Выявлены особенности минерализации фторфуллеренов различного состава в условиях пиролизического сожжения в трубке в присутствии оксида магния. Разработаны методики определения углерода и фтора с использованием автоматического анализа, экспресс-гравиметрии, спектрофотометрии.

Предложены методики элементного анализа сложных объектов (хлорсульфированного полиэтилена, комплексов палладия с пинцерными лигандами на основе селена, новых наноматериалов на основе полиэтилена и тефлона).

Разработаны методики определения элементного состава нового оловокарборана, синтезированного в ИНЭОС, с использованием экспресс-

гравиметрии по Преглю-Коршун, спектрофотометрии и атомно-абсорбционного анализа.

СПбГУ, кафедра радиохимии. Созданы биосенсоры на мочевины и бутирилхолин на основе LAPS-сенсоров (light-addressable potentiometric sensors). Определены составы используемых матриц (различные полиметилакрилаты и полиакриламиды) для интеграции на полупроводниковый субстрат. Проведена оптимизация концентраций компонентов. Исследованы аналитические характеристики полученных сенсоров. Разработанные биосенсоры также могут быть применены для определения токсических металлов (меди, свинца и кадмия) по их ингибирующему влиянию на ферменты.

Дальневосточный ГУ. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства европий содержащих мономеров на основе карбосклато-бисдибензоилметонатов европия (III). Обнаружена зависимость этих свойств от природы карбоновой кислоты. Донорная функция заместителя в карбоновой кислоте способствует формированию состояния переноса заряда в полученных мономеров и резкому тушению люминесценции при 300 К. Получены интенсивно люминесцирующие европий-содержащие полимерные материалы.

Воронежская ГТА. Разработаны новые способы:

- оценки безопасности отделочных строительных материалов (тест-способ);
- идентификации автомобильных бензинов методом распознавания образов.

Нижегородский ГУ. Для определения анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) предложен жидкостный ионоселективный электрод. В качестве электродноактивного вещества использованы нитробензолные растворы ионных ассоциатов лаурилсульфата с цетилпиридином. Предел обнаружения АПАВ составил $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Благодаря использованию двухфазного потенциометрического титрования предел обнаружения АПАВ удалось снизить до $8 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Методика применена для анализа синтетических моющих средств, стиральных порошков и шампуней.

Биологические и медицинские объекты, фармацевтические препараты

МГУ, кафедра АХ. Разработана селективная и высокочувствительная хромато-масс-спектрометрическая методика определения аминокислот, карбоновых и дикарбоновых кислот в лиофилизатах клеток *E.coli*. Методика применена для анализа образцов лиофилизатов, при изучении состава лиофилизатов раковых клеток аденокарциномы и фибробластов.

Разработан способ определения широкого спектра среднетучих органических примесей в фармацевтических препаратах, основанный на сверхкритической флюидной экстракции и масс-спектрометрическом определении.

Разработана методика определения энантиомерного состава пиндолола и флуоксетина в фармацевтических препаратах (S_T менее 0,04).

Подобраны условия термолитического определения *n*-аминофенола в растворах и препаратах парацетамола на основе реакции окислительного сочетания *n*-аминофенола с резорцином в щелочной среде. Показано, что периодат натрия как окислитель обеспечивает большую чувствительность и лучшую воспроизводимость определения *n*-аминофенола по сравнению с ранее рекомендованным

кислородом воздуха. Предел обнаружения *n*-аминофенола 70 нг/мл. Метод (без предварительного концентрирования) применен при определении *n*-аминофенола в продажных препаратах парацетамола.

Показана возможность определения липополисахаридов методами фотоакустической и термолинзовой спектроскопии в присутствии красителей, образующих с ними ионные пары (метилтимоловый синий). Пределы обнаружения 2×10^{-9} М для термолинзовой спектроскопии и 1×10^{-8} М для фотоакустической спектроскопии.

Воронежский ГУ, кафедра АХ. Отработаны методики спектрофотометрического определения ароматических и гетероциклических аминокислот при их совместном присутствии в растворе; спектрофотометрического и фотометрического определения адреналина; витаминов А и С. Установлено влияние времени и величины рН на спектральные характеристики исследуемых препаратов.

Уральский ГЭУ. Предложен метод измерения общей антиоксидантной активности (АОА) растворов, основанный на изменении потенциала медиаторной системы. Метод применен при исследовании антиоксидантной активности диализной жидкости, гемолизата эритроцитов и плазмы крови пациентов, систематически проходящих процедуру гемодиализа.

Разработаны варианты электрохимического анализа для диагностики клещевого энцефалита - анодная вольтамперометрия с линейной разверткой потенциалов для определения антител клещевого энцефалита с использованием белка А, меченого коллоидным серебром (предел обнаружения 2×10^{-7} мг/см³) или коллоидным золотом (предел обнаружения 5×10^{-6} мг/см³). Исследованы различные способы иммобилизации биорецептора (адсорбция, сшивка, введение в мембраны) на поверхности различных графитсодержащих и наноконпозиционных трансдьюсеров, а также на трансдьюсерах, модифицированных формазами. Оптимальным оказалось последовательное нанесение очищенных иммуноглобулинов и антигена клещевого энцефалита с образованием сэндвич-структуры: антиген – антитело-белок А (“метка”) на рабочей поверхности трансдьюсера. Максимальный аналитический сигнал получен при концентрации белка А 50 мкг/мл. Разработанные методики дают результаты, близкие к результатам, получаемым при стандартном иммуноферментном анализе.

Разработаны электрохимические (циклическая вольтамперометрия и хроноамперометрия) способы определения мочевины в биологических жидкостях. Исследованы разные способы иммобилизации органических и неорганических форм комплексов на поверхности и в объеме графитсодержащих композитов и выбран оптимальный - введение каталитической системы с выбранным органическим комплексом в объем электрохимического сенсора. Предел обнаружения составляет 0.072 мМ - ниже, чем у уреазного метода (Vitros BUN/UREA Slide), который не превышает 0,2 мМ. Результаты анализа реальных объектов близки к результатам, полученным уреазным методом.

Саратовский ГУ, кафедра АХ и ХЭ, Саратовский ГМУ. Разработаны методики ионометрического определения аминогликозидных антибиотиков в жидкости ротовой полости и сыворотке крови, методики флуориметрического определения тетрациклина, окситетрациклина, хлортетрациклина, метилтетрациклина в плазме крови с пределом обнаружения $n \times 10^{-8}$ М.

Казанский ГУ, кафедра АХ. Разработаны способы определения липоевой кислоты методами вольтамперометрии и кулонометрического титрования элек-

трогенерированными галогенами с биамперометрической индикацией конечной точки; обсуждены возможные схемы окисления липоевой кислоты и проведено определение ее микрограммовых количеств в модельных растворах ($S_r=0,01-0,02$). Диапазон определяемых вольтамперометрически на стеклоуглеродном электроде содержаний липоевой кислоты $1,15 \times 10^{-5}-1,73 \times 10^{-4}$ М, нижняя граница определяемых содержаний $5,75 \times 10^{-6}$ М.

Разработана методика определения сывороточного альбумина человека методом гальваностатической кулонометрии с помощью электрогенерированных окислителей. Установлено, что альбумин взаимодействует с электрогенерированными бромом и иодом в соотношении 1:73 и 1:64 соответственно. Проведено определение миллиграммовых количеств в модельных растворах ($S_r =0,01-0,02$).

Изучено электрохимическое поведение некоторых жирорастворимых антиоксидантов. Установлено, что взаимодействие ретинола, эргокальциферола и холекальциферола с электрогенерированным бромом протекает быстро и количественно, стехиометрические коэффициенты реакции составляют 1:2, 1:7 и 1:3 соответственно. Проведено кулонометрическое определение микрограммовых количеств индивидуальных жирорастворимых антиоксидантов в модельных растворах ($S_r =0,01-0,05$). Нижняя граница вольтамперометрически определяемых содержаний α -токоферола составляет $2,7 \times 10^{-4}$ М на фоне 0,1 М HClO_4 , а для ретинола $4,1 \times 10^{-5}$ М на фоне 0,1 М HClO_4 и $2,1 \times 10^{-5}$ М на фоне 0,1 М CH_3COONa . Предложен кулонометрический способ определения общего содержания свободных жирорастворимых антиоксидантов в сыворотке крови человека.

Разработаны способы определения глутатиона методами вольтамперометрии и кулонометрического титрования электрогенерированными окислителями с биамперометрической индикацией конечной точки; обсуждены возможные пути окисления глутатиона. При этом на вольтамперограмме регистрируется волна окисления при потенциале 0,95 В; при высоких концентрациях она приобретает форму пика. Диапазон линейной зависимости высоты волны от концентрации глутатиона составляет $9,15 \times 10^{-5} \div 2,14 \times 10^{-3}$ М на стационарном платиновом электроде на фоне 0,05 М H_2SO_4 ; нижняя граница определяемых содержаний $1,9 \times 10^{-5}$ М. Предложены способы определения глутатиона в крови человека.

Оценена возможность кулонометрического определения индивидуальных антиоксидантов в биологических объектах. Разработан подход, позволяющий определять индивидуальные антиоксиданты в присутствии белков крови с минимальным влиянием матрицы.

ИНХ СО РАН, аналитическая лаборатория, совместно с Уральским ГЭУ. Предложены простые экспрессные методики анализа цельной крови, ее фракций (плазма, эритроцитарная масса и сыворотка) и мочи на содержание цинка, меди, свинца и кадмия методом инверсионной вольтамперометрии. Методики позволяют исключить из процесса анализа крайне токсичную ртуть, ее растворимые соли, предварительную минерализацию проб, а также уменьшить объем пробы до 5 – 100 мкл при анализе крови и ее фракций и до 1-10 мл в случае анализа мочи. Определяемые концентрации элементов (мкг/л) в крови и ее фракциях: Zn(II) – 300–20000; Cu(II) – 200–2000; Cd(II) – 0,5–150; Pb(II) – 1–1000; в моче Zn(II) – 30–2000; Cu(II) – 1-100; Cd(II) – 0,5–70; Pb(II) – 1–150. S_r не превышает 0,15. Методики использованы в ЦКБ СО РАН для комплексного клинико-лабораторно-инструментального обследования и лечения селенсодержащим препаратом больных лимфогрануломатозом.

НПП «Буревестник» разработал методики определения кадмия, свинца, меди и цинка в биообъектах (крови, моче), лекарственном сырье и препаратах методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторе типа АВА. Разработан алгоритм определения, включающий пробоподготовительные операции и собственно определение. В случае анализа крови и мочи стадия предварительной обработки проб методом мокрого или сухого озоления исключена. Диапазон определяемых концентраций металлов - 0,5 – 10000 мкг/дм³.

СПбГУ, кафедра радиохимии. Мультисенсорные системы типа “электронный язык” применены для анализа состава питательных и технологических растворов в нескольких разновидностях процессов анаэробных биотехнологических превращений. Установлена способность “электронного языка” в режиме реального времени распознавать и количественно оценивать компоненты типичной питательной среды для бактерий – аммоний, органические кислоты и др., а также другие важные биотехнологические параметры (например, отношение углерод\азот) при производстве метана из биомассы.

Дальневосточный ГУ. Исследовано поведение и сорбционные свойства антиконвульсантов карбамазепина и фенобарбитала при обращенно-фазовой ВЭЖХ. Разработана и применена при анализе плазмы крови детей с диагнозом «эпилепсия» методика определения остаточных количеств этих веществ.

СПбГУ, НИИ химии, лаборатория газовой хроматографии. Проведено сравнение результатов определения адреналина, норадреналина и дофамина методами капиллярного электрофореза с УФ- и масс-спектрометрическим детектированием и методом ОФ ВЭЖХ с амперометрическим детектированием.

Изучены особенности стероидогенеза и метаболизма кортикостероидов в моче и сыворотке крови у больных с различными эндокринными нарушениями методом ОФ ВЭЖХ. Отмечено характерное изменение профиля хроматограммы для больных с синдромом Иценко-Кушинга и пациентов со злокачественным образованием коры надпочечников.

Разработана методика ААС определения содержания элементов в аэрозолях атмосферного и выдыхаемого человеком воздуха. Экспериментально показана связь между концентрацией Se в крови и выдыхаемом воздухе.

Чувашский ГУ. Предложено использовать фотогенерированные бром и йод для экспрессного анализа фармпрепаратов ряда фурина, пипразола, пурина и др.

ИПТМ РАН. Разработана методика атомно-эмиссионного с ИСП и масс-спектрального с ИСП определения 54 элементов в пробах растительного происхождения с пределами обнаружения до 1 нг/г.

Общая характеристика результатов. *На протяжении последних лет основные исследования выполняются электрохимическими методами, не требующими современной аппаратуры, что определяется отсутствием таковой у исследователей. В то же время впервые за последние годы разработанные методики не аттестовались и, следовательно, не внедрялись в практику. Возможно, это связано с невысоким уровнем разработок – в большинстве случаев из представленных материалов преимущества новых методик по сравнению с существующими с очевидностью не вытекают.*

Пищевые продукты и корма

Саратовский ГУ, кафедра АХ и ХЭ. Разработаны методики флуориметрического определения тетрациклина, окситетрациклина, хлортетрациклина, метилтетрациклина в мясе с пределом обнаружения $n \times 10^{-8}$ М. Усовершенствована пробоподготовка и разработаны методики определения гистамина в рыбе, молочных и мясных продуктах с пределом обнаружения 1-3 нг/мл, предложена методика разделения гистамина и серотонина методом ТСХ.

Казанский ГУ, кафедра АХ. Определена антиоксидантная емкость пива и различных сортов вин с помощью электрогенерированных титрантов. Установлена зависимость антиоксидантной емкости продуктов от их качества, технологии приготовления и хранения, влияние различных добавок на этот показатель. Разработан кулонометрический способ определения соединений S (IV) в вине с помощью электрогенерированного йода на уровни 4-10 мг/л с величиной $S_r = 0,10-0,03$. Предложенная методика характеризуется высокой точностью, хорошей воспроизводимостью и простотой.

СПбГУ, кафедра АХ. Разработаны методики определения лизина, метионина, треонина и цистеина в кормах, комбикормах и комбикормовом сырье методом капиллярного электрофореза.

Кубанский ГУ, кафедра АХ. Оптимизирован процесс вскрытия растительных масел в автоклавах различных типов с использованием окислительной смеси $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$. Разработана оригинальная схема проведения испытаний растительных масел на содержание железа, включающая пробоподготовку в автоклавах или СВЧ-минерализаторе. Проведены испытания растительных масел разного жирнокислотного состава: подсолнечного рафинированного, нерафинированных оливкового, соевого, льняного, подсолнечного, а также подсолнечного шрота. Проведен сравнительный анализ различных способов пробоподготовки: кислотной минерализации, СВЧ-минерализации, пробоподготовки в активных автоклавах.

Индикаторная система железо (III) – ортофенантролин и вещество-стандарт – аскорбиновая кислота использованы для спектрофотометрического определения суммарной антиоксидантной активности пищевых продуктов – величины, отражающей суммарное содержание восстановителей различной природы.

Кубанский ГТУ, кафедра стандартизации, сертификации и аналитического контроля. Разработана методика потенциометрического определения массовой доли поваренной соли в колбасных изделиях с использованием хлоридселективного индикаторного электрода. Проведена сравнительная оценка метрологических показателей предлагаемого метода по отношению к стандартному и установлено их незначительное отличие. Преимущества данной методики перед стандартной заключаются в исключении из анализа дорогостоящего реактива - нитрата серебра, сокращении времени анализа, получении более объективных результатов измерений, свойственных инструментальным методам анализа, и возможности автоматизации контроля.

НПО «Спектрон». Разработаны Методические указания по определению тяжёлых металлов в кормах и биологических объектах после сухого озоления.

НИИ химии Нижегородского ГУ. Продолжены исследования по развитию биологического метода анализа веществ. Проведено сравнительное определение общей токсичности зерна, зернопродуктов, комбикорма и его составляю-

щих компонентов, вод, технологических сред, грунта, почв и др. физико-химическими, биологическими методами и методом с использованием непатогенных форм споровых микроорганизмов (патент № 2202629). Ведется работа по включению метода в ГОСТ.

Объекты окружающей среды

СПбГУ, НИИ химии, лаборатория газовой хроматографии. Подтверждена высокая эффективность нового алгоритма, совмещающего интерпретацию хроматографических и масс-спектральных данных, полученных одновременно в ходе ГХ/МС-анализа. Алгоритм наиболее эффективен для соединений, ранее не охарактеризованных ни масс-спектрами, ни индексами удерживания. Он основан на выявлении отдельных фрагментов молекул аналитов по масс-спектральным признакам (бензильные, бензольные и алкиламиноалкильные группы, атомы полиизотопных элементов).

Важным элементом предлагаемого способа интерпретации данных является гипотетическая замена выявленных фрагментов молекул на более простые группы в соответствии с принципами структурной аналогии, что приводит к новым вариантам идентификации. Это открывает возможность дублирования обращения к базам справочных данных (прежде всего – индексов удерживания), что невозможно ни в одном из существовавших ранее способов идентификации органических соединений. Такой подход впервые позволил идентифицировать продукты химической деструкции ОВ типа VX, обладающие неинформативными масс-спектрами.

Разработаны новая теория и методология пассивного пробоотбора, основанные на массообмене в системах «загрязняющие вещества – воздух» и «загрязняющие вещества – вода» и позволяющие осуществлять пробоотбор в течение сколь угодно долгого времени (**ОАО НИИ “ЯРСИНТЕЗ”**). Разработаны методы определения массообмена, которые (независимо от механизма) позволяют использовать для извлечения токсикантов из воздуха или воды простейшие устройства различной формы, обеспечивающие в единицу времени массообмен известного и легко регулируемого количества анализируемой среды (воздуха или воды). Уменьшение отношения высоты слоя в сосуде (пробоотборнике) к диаметру (площади сорбента) позволяет увеличивать скорость массообмена до максимальной величины при использовании плоскостного сорбента (пластина, флажок, бумага и др.).

ИПЭЭ РАН. Изучен состав полихлорированных бифенилов (ПХВ) в отходящих газах термических процессов и установлено его сходство с составом синтезируемых технических примесей ПХБ. Определены эмиссионные факторы ПХБ для ряда технических производств, связанных с процессами сжигания. В сравнении с эмиссионными факторами для полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов показано, что эмиссионные факторы ПХБ и ПХДД/Ф не связаны между собой.

Воздух. НИОХ СО РАН. Разработана и аттестована методика определения стрептомицина сульфата и бензилпенициллина натриевой соли методом ВЭЖХ в атмосферном воздухе населенных мест.

ФГУП ГосНИИОХТ. Завершен ряд основных работ по газохроматографическому определению некоторых отравляющих веществ (ОВ) в различных элементах окружающей среды. Газохроматографическое определение иприта в воздухе рабочей среды и атмосферном воздухе населенных мест основано на ТФЭ/ЖЭ/ГХ/ЭЗД, а люизит определяли после абсорбционного извлечения его из воздуха, перевода в ацетилен и определении деривата с помощью ПФА/ГХ/ПИД.

Для определения в воздухе эфиров метилтиофосфоновой кислоты (вещества типа VX) на уровне ПДК их улавливали из воздуха на хемосорбенте и после дериватизации анализировали производные методом ГХ/ГИД/ПФД. В результате были разработаны соответствующие методики (в том числе и для определения ОВ в почве и материалах строительных конструкций), которые необходимы при конверсии или уничтожении предприятий, производивших ранее химическое оружие и подлежащих демилитаризации, а также для обеспечения безопасности рабочего персонала.

Сочинский ФАЭУ. Разработаны методики, электрохимический и термокаталитические сенсоры для селективного, экспрессного непрерывного автоматического определения несимметричного диметилгидразина (НДМГ) в воздухе производственных помещений и других газовых средах; разработан и используется дозатор для приготовления парогазовых смесей НДМГ динамическим методом с погрешностью не более 2% отн.

МГУ, кафедра АХ. Разработана и использована на практике ферментативная тест-методика определения ртути (II) в воздухе, в частности, в воздухе помещений, в которых постоянно проводятся работы с металлической ртутью.

Воронежская ГТА. Разработаны новые способы определения вредных веществ (промышленных ядов) в воздухе рабочей зоны промышленных производств разного профиля (фенол, кетоны, ацетонитрил, нитроалканы, гексан).

ЛИН СО РАН. В рамках проекта “Аэрозоли Сибири” проведено межлабораторное сопоставление результатов определения ионного состава искусственных проб атмосферных осадков и естественных проб атмосферных аэрозолей (ВЭЖХ, электрохимические методы, титриметрия, фотокалориметрия, ААС и пламенная эмиссионная спектроскопия). Проведенное исследование позволило приблизиться к решению проблемы стандартизации методов определения ионного состава одних и тех же проб искусственных дождей и атмосферных аэрозолей, важной для экологии региона.

НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды. Разработан комплекс аналитических методик (ГХ и ГХ/МС) по оценке промышленных выбросов и качества атмосферного воздуха населенных мест в непосредственной близости от промышленных предприятий: выбросы табачных фабрик, автотранспорта (175 загрязняющих веществ), мусоросжигательных заводов (81), электрохимических предприятий, связанных с переработкой поливинилхлорида (88), металлургической промышленности (71), предприятий по производству синтетических спиртов (80), пищевой промышленности (133).

Определен состав загрязнений в помещениях с новой обувью, легколетучих веществ при утилизации просроченных лекарственных препаратов, собрана база данных по составу летучих органических соединений в жилых и административных зданиях, а также расшифрован состав продуктов жизнедеятельности человека, загрязняющих комнатный воздух (пот, выдыхаемый воздух, испарения

туалетов и др. – 136 веществ), что связано с “синдромом больного здания” (терминология Всемирной организации здравоохранения).

Изучен состав ЛОС (ГХ/МС), выделяемых в атмосферный воздух деревьями (18 видов деревьев) и кустарниками (56 видов).

Институт медицины труда РАМН и Госкомсанэпиднадзор МЗ РФ. Опубликовано 80 новых методик определения вредных веществ (промышленных ядов) в воздухе рабочей зоны, утвержденных на федеральном уровне.

ВНИИМ им. Д.И. Менделеева. Разработана методика определения примесей летучих сернистых веществ в промышленных выбросах. Методика основана на принципах равновесного концентрирования летучих веществ в жидких поглотителях, а также статическом парофазном анализе и обеспечивает достоверное хроматографическое определение сероводорода, простейших меркаптанов, сульфидов и дисульфидов в воздухе в диапазоне массовых концентраций от 0,1 мг/м³ до 1 г/м³. Методика реализуется на отечественных газовых хроматографах, укомплектованных пламенно-фотометрическим и пламенно-ионизационным детекторами, кварцевой капиллярной колонкой и термостатируемым газовым дозатором. Градуировка хроматографа производится с применением диффузионных источников микропотоков.

Природные, технологические и питьевые воды. СПбГУ, кафедра АХ. Разработаны методики определения пестицидов класса феноксикарбоновых кислот в природных, питьевых и очищенных сточных водах методом капиллярного зонного электрофореза; методики определения лизина, метионина и цистина в кормах, комбикормах и с/х сырье методом капиллярного электрофореза; методики определения пестицидов ряда симметричных триазинов в природных и питьевых водах методом мицеллярной электрокинетической хроматографии.

Разработана методика газохроматографического определения газообразных углеводородов С₁-С₄ в водных растворах с непрерывной хроматомембранной газовой экстракцией из потока анализируемой среды. Для снижения пределов обнаружения предложена новая схема хроматомембранной газовой экстракции, основанная на частичном извлечении определяемых веществ. Для реализации схемы поток водной пробы пропускается через две одинаковые, последовательно соединенные хроматомембранные ячейки, а выходящие из этих ячеек независимые потоки газа-экстрагента поочередно направляются в дозирующую петлю газового хроматографа и анализируются. Методика позволяет проводить экспрессное определение фоновых концентраций метана в природных водах (0,1 - 1 мкг/л).

Разработаны схемы газохроматографического определения алкилацетатов в водных растворах в диапазоне 0,01 – 100 мг/л, основанные на хроматомембранном газоэкстракционном извлечении определяемых веществ из потока анализируемой жидкости. Сопоставлены аналитические возможности прямоточной и противоточной схемы хроматомембранной газовой экстракции. Показана принципиальная возможность устранения мешающего влияния нефтепродуктов на результаты анализа за счет применения дополнительной хроматомембранной ячейки.

СПбГУ, НИИ химии, лаборатория газовой хроматографии.

Решена задача определения микропримесей (0,1 ppb) сернистых веществ в природных и сточных водах. Методика основана на принципах статического ПФА и обеспечивает определение одорантов (сероводород, меркаптаны, суль-

фиды и дисульфиды) в интервале содержаний от 0,5 мкг/л до 10 мг/л. Для реализации хроматографического метода, основанного на ПФА/ГХ/ПФД/ПВД, детекторы градуировали по газовым смесям, получаемым с помощью диффузионных источников микропотоков.

НИОХ СО РАН. Методом ГХ/МС проведено детальное обследование водных объектов и объектов водоснабжения в нефтегазоносной провинции Новосибирской области с целью выявления источников углеводородного загрязнения и соотношения вкладов природной и антропогенной составляющих в общем уровне углеводородного загрязнения.

ГЕОХИ РАН. Разработан метод селективного и высокочувствительного определения анионов слабых кислот, таких как борная, сероводородная, муравьиная, уксусная и др., в растворах различной минерализации (пресные и морские воды). Метод позволяет за несколько десятков минут определять указанные компоненты с C_H на уровне 10 мкг/л в смеси и на фоне различных (в том числе и 1000-кратных избытков) концентраций анионов сильных кислот (фториды, хлориды, нитраты, сульфаты и др.). Метод может быть применен в анализе морских, минеральных, опресненных вод, продуктов питания и т.п.

Аналитический испытательный центр объектов химических технологий. Предложены три типа ловушек для пассивного пробоотбора: 1) устройства, не содержащие сорбента и позволяющие усреднять концентрацию определяемых компонентов в воздухе, воде или технологических потоках за любой выбранный промежуток времени (час, сутки, неделя и т.д.); 2) устройства, содержащие сорбенты с коэффициентами распределения определяемых компонентов в системе сорбент-матрица (воздух, вода, стоки и пр.), имеющими конечную величину (обратимая сорбция в динамическом равновесии). В качестве таких сорбентов могут быть использованы высококипящие жидкости (для анализа воздушных сред) или малорастворимые в воде жидкости (для анализа водных сред). В таких устройствах происходит не только усреднение за выбранный промежуток времени, но и концентрирование контролируемых компонентов в выбранном сорбенте (максимальная степень концентрирования численно равна коэффициенту распределения). Вариантом такого вида устройств для определения в воде труднорастворимых веществ могут быть сосуды с наличием газовой фазы, в которой находятся в динамическом равновесии целевые компоненты; 3) – устройства, содержащие сорбенты, необратимо (в условиях отбора) поглощающие определяемые компоненты.

Устройства 1 и 2 могут быть установлены в контролируемых точках на очень длительное время и могут быть изъяты из анализируемой среды для определения средней концентрации целевых соединений за последний промежуток времени (например, для определения источника выброса, чрезвычайной ситуации, аварии и др.).

СПбГУ, НИИ химии, совместно с ИНХС РАН. С целью дальнейшего совершенствования сорбционного концентрирования следов органических соединений из воды и воздуха, а именно для исключения стадии криофокусирования в начальных участках хроматографической колонки, разработана новая конструкция плоских сорбирующих устройств. Подобные сорбционные элементы сочетают достаточную (по сравнению с устройствами для твердофазной микроэкстракции – ТФМЭ) сорбционную емкость с возможностью их быстрого прогрева до температуры десорбции.

НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды РАМН. Разработана газохроматографическая методика (ГХ/ЭЗД) определения хлорпикрина в природных водах.

Нижегородский ГУ. Разработана методика экстракционно-фотометрического редокс определения селена (IV) в водных растворах различной кислотности, более селективная по сравнению с известными фотометрическими определениями (C_n около 10^{-6} мг/л, относительная погрешность 20%). Для определения свинца (II) в водных растворах (C_n $3 \cdot 10^{-4}$ М) предложен и изучен жидкостной ионоселективный электрод (нитробензольный раствор ионного ассоциата кристаллического фиолетового и свинца). Методика позволяет повысить селективность определения свинца в растворах, содержащих катионы таких металлов, как кальций, цинк, медь и др.

Московский ГОУ. Разработана экстракционно-спектрофотометрическая методика определения селена (IV) в природных, технологических и питьевых водах на уровне ПДК.

Красноярский ГУ, кафедра АХ. Разработана методика сорбционно-люминесцентного определения серебра в природных водах (C_n 0,15 мкг/0,1 г при S_T не более 0,06). Определению не мешают 100-кратные количества кальция, цинка, марганца и 500-кратные количества кобальта, 100-кратные количества магния и 10-кратные количества меди (II).

ИПТМ РАН, лаборатория ЯФ и МСМА. Разработана методика определения мышьяка и селена с пределом обнаружения до 0,03 мкг/л методом ИСП/МС.

СПбГУ, кафедра радиохимии. Мультисенсорные системы впервые успешно применены для одновременного определения нескольких ионов металлов (медь, свинец, кадмий, цинк) на уровне сверхнизких активностей (нано- и пико-моли в литре), характерных для загрязнений природных водоемов с пресной и морской водой. Средняя относительная погрешность 10-15%.

ВНИИМ им. Д.И. Менделеева. Комплекс аналитических методов (ААС, ИК-спектрометрия, ГХ, ВЭЖХ, ГХ/МС и кулонометрия) применен для выявления загрязнения бассейна Финского залива, рек и каналов Санкт-Петербурга и Кронштадта и оценки степени загрязнения донных грунтов в районе портов Санкт-Петербурга.

Саратовский ГУ, кафедра АХ и ХЭ; Саратовский ГАУ, кафедра химии. Разработана тест-система для определения пестицидов на основе фенилендиамина с C_n 0,01 мгк/см³ в растворах средств защиты растений и фотометрическая методика определения нитрит-ионов.

АзНИИРХ, Ростовский ГУ, кафедра АХ. Осуществлен экологический мониторинг – сбор и систематизация данных по содержанию вредных веществ в акваториях Азовского и Черного морей. На основе полученных материалов создана база данных для расчета ущерба рыбному хозяйству региона. Выполнена работа, связанная с определением и изучением динамики загрязнения Азовского моря такими поллютантами, как анионные синтетические ПАВ.

Уральский ГЭУ. Разработаны методики выполнения измерений массовой концентрации кобальта и железа в пробах природных вод методом инверсионной вольтамперометрии с предварительным адсорбционным концентрированием. C_n для кобальта – 0,005 мгк/л, железа – 0,5 мкг/л.

Архангельский ГТУ, кафедра теоретической и прикладной химии.

Проведен комплексный анализ природы параметра ХПК (химическое потребление кислорода) применительно к технологическим средам предприятий химического комплекса и оценка его применения для эколого-аналитического контроля. Установлено, что ХПК является наиболее информативным и приоритетным показателем экологического состояния сточных вод ЦБК. Разработана и внедрена для анализа методика идентификации летучих фенолов методом газовой хроматографии.

Твердые объекты. ВИМС и ООО «НИКО АНАЛИТ» разработаны и утверждены в качестве отраслевых методики «Ускоренное определение хлорида иона в нефилтрованной водной вытяжке из почв и грунтов методом прямой ионометрии» и «Определение кальция методом прямой ионометрии в нефилтрованной водной вытяжке из почв и грунтов».

ИПТМ РАН, лаборатория ЯФ и МСМА. Разработана методика ИСП/АЭС и ИСП/МС определения валового состава и кислоторастворимых форм различных элементов в почвах, грунтах и донных отложениях. Методика позволяет определять более 60 элементов C_n до 1 нг/г в твердых образцах и 54 элемента C_n до 1 нг/г в пробах растительного происхождения.

НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды РАМН. Разработана стандартная методика на основе газовой хроматографии для определения несимметричного диметилгидразина в объектах окружающей среды.

ФГУП ГосНИИОХТ. Для целей экоаналитического контроля работ по уничтожению химического оружия разработана газохроматографическая методика определения микроколичеств эфиров метилтиофосфоновых кислот (вещества типа VX) в почве и материалах строительных конструкций.

ИПЭЭ РАН. Показана возможность суммарного определения ПХБ в воде и почве путем перхлорирования и быстрого ГХ/МС-анализа (1-2 мин.). Изучен уровень и характер диоксинового загрязнения в различных видах Балтийских рыб. Показано наличие по крайней мере двух разных источников диоксинового загрязнения. Впервые получены данные о диоксиновых загрязнениях центральных районов Вьетнама.

Дальневосточный ГУ, кафедра АХ. Методом катодной и анодной вольтамперометрии исследовано содержание кадмия, свинца, меди и гуминовых кислот в донных осадках морей региона. Найдено повышенное содержание свинца по отношению к кадмию и меди.

МГУ, кафедра радиохимии. На моделях изучен процесс выщелачивания стронция из цементов, используемых для захоронения радиоактивных отходов, при контакте с грунтовыми водами. Контроль за содержанием стронция осуществляли методом РФА. Отработана методика, позволяющая проводить экспресс-анализ без деструкции образца, минуя трудоемкую стадию изготовления СО или использование метода добавок. По этой методике проведен РФА на содержание стронция в донных отложениях северо-западной части Черного моря, отобранных на глубине 75-100 м. Содержание радиоактивного стронция не превышало фоновых значений.

МГУ, кафедра АХ. Продолжены работы по определению компонентов жидкого ракетного топлива и продуктов его окисления в почвах различного состава. Разработана методика одновременного определения симметричного и не-

симметричного диметилгидразинов в песчаных, черноземных и глинистых почвах.

ИХТТ УрО РАН, лаборатория ФХМА, совместно с ИВТЭ УрО РАН и ИМИН УрО РАН. Проведен многоэлементный анализ состава шлаков, шламов и хвостов обогатительной фабрики медеплавильного производства в Челябинской области методами ИСП/МС, ААС и АЭС на содержание матричных и примесных элементов. Полученные результаты доложены на Международной конференции в Бельгии.

МГУ, кафедра химической энзимологии. Получены иммунореагенты (антитела, конъюгаты с белками, ферментами и флуоресцентными соединениями) для пестицидов, а также нонилфенола – основного продукта деструкции неионных ПАВ. Разработаны экспрессные методики поляризационного флуороиммуноанализа (ПФИА) и иммуноферментного анализа для определения пестицидов. Методом ПФИА возможно проводить экспрессный скрининг (несколько минут) трех основных хлорсодержащих пестицидов (2,4-Д, 2,4,5-Т и пенттахлорфенол), являющихся предшественниками диоксинов, в интервале содержаний 0,1-10 нг/мл.

ИХТТ УрО РАН. Предложена методика качественной и количественной идентификации коллоидного состояния микроэлементов в пресной воде, сочетающая коллоидно-химическую экстракцию с масс-спектрометрическим окончанием.

Кубанский ГАУ. В рамках программы агроэкологического мониторинга почв проведен анализ почвенных образцов на содержание валовых и подвижных форм марганца, меди, цинка, кобальта, кадмия и свинца методом ААС.

ГЕОХИ РАН. Разработан принципиально новый подход к проведению процесса фракционирования различных по подвижности и биологической доступности форм элементов в почвах, позволяющий получить важную информацию о возможности мобилизации токсичных металлов и мышьяка при изменении условий окружающей среды. Использование вращающихся спиральных колонок (ВСК), разработанных для жидкостной хроматографии, со свободной неподвижной фазой дает возможность предложить принципиально новый подход к проведению процесса последовательного экстрагирования образца почвы. ВСК позволяют проводить анализ образца в проточном режиме за 4-5 ч с минимальными потерями, причем процесс выделения фракций может быть полностью автоматизирован. Степень извлечения тяжелых металлов и мышьяка в случае применения ВСК выше, чем в случае традиционного экстрагирования в статическом режиме.

Приборы. В 2003 г. отечественная промышленность выпустила ряд современных аналитических приборов, успешно используемых в экологическом анализе. Это лабораторные газовые хроматограф “Хроматэк-Кристалл 5000.1” с мультidetекторной системой (катарометр, ПИД, ПФД, ФИД, ТИД и ЭЗД), причем компоненты аналита после разделения на кварцевых капиллярных колонках могут регистрироваться одновременно двумя различными детекторами. Хроматограф имеет большой термостат, развитую клавиатуру и многострочный дисплей управления; и “Хроматэк-Кристалл 5000.2” – уменьшенные термостат колонок, габариты, возможность использования внешнего пульта управления. Ка-

жрый хроматограф оснащен устройством ввода пробы и пробоподготовки (термодесорбер), персональным компьютером и программным обеспечением.

ОАО “Хроматограф” производит аналогичный лабораторный хроматограф ЛХМ-2000 М с мультidetекторной системой (ПВД, катарометр, ЭЗД, ТИД, ФИД и ПФД), а также малогабаритный переносный газовый хроматограф Газохром 200 М с катарометром и детектором по теплоте сгорания, предназначенный для анализа неорганических и отходящих тепловых газов.

Фирма **НПФ «Аквилон»** производит жидкостный хроматограф “Стайер” с тремя детекторами – УФ-спектрофотометром (УФ- и видимая области спектра), флуоресцентным детектором и рефрактометром, а также спектрофотометры нового поколения – СФ-1-1 и СФ-201 (УФ- видимая области спектра – от 190 до 1100 нм), работающие в паре с компьютерами.

В НИИ химии СПб ГУ изготовлены опытные образцы микрошприцев для твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) с кварцевым волокном, покрытым пленкой полисилоксана (аналоги шприцев для ТФМЭ фирмы Сигма-Алдрич, США), а также оригинальные отечественные шприцы – “микросорберы” с сорбентом в самой игле шприца. Такие устройства упрощают и ускоряют извлечение загрязняющих веществ из воды и воздуха, а их селективность зависит от природы полимерной пленки или сорбента.

Уровень работ, выполненных в институтах РАН, отраслевых институтах и вузах России в 2003 г., вполне удовлетворителен.

Недостатком исследований в области экологической аналитической химии является, как и прежде, небольшое число работ по определению газов методом газовой хроматографии, особенно в воздухе, где большинство загрязнителей находится в газообразном состоянии. Тем не менее, прогресс в этой области заметен. По-прежнему нет работ по определению чрезвычайно токсичных металлоорганических соединений в донных осадках, где они (например, оловоорганические соединения) накапливаются в опасных для морских обитателей концентрациях. Эти анализы традиционно выполняют методами ГХ/ААС или ГХ/АЭД, хотя применение последнего детектора проблематично из-за его высокой стоимости.

Как и ранее (см. отчет за 2002 г.), наблюдается тенденция более широкого применения ГХ/МС для анализа (часто в режиме сканирования) сложных и многокомпонентных образцов природной среды (загрязнения воздуха, воды и почвы), что особенно часто встречается в методиках НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды РАМН, в исследованиях, проводимых в лаборатории концентрирования на кафедре аналитической химии химического факультета МГУ, в ИПЭЭ РАН и др.

К результатам мирового уровня, в первую очередь, следует отнести создание новых алгоритмов идентификации органических соединений на базе масс-спектральных данных, индексов удерживания и коэффициентов распределения в системах растворителей различной полярности (НИИ химии СПб ГУ). На этом же уровне находятся многолетние исследования в лаборатории экотоксикологии ИПЭЭ РАН по современным методам анализа различных матриц, загрязненных такими супертоксиантами, как ПХБ и ПХДД/Ф (экстракция субкритической водой, перхлорирование и методология исследования диоксинового загрязнения).

Следует отметить и высокий уровень экоаналитических исследований, проводимых в ОАО НИИ “ЯРСИНТЕЗ” в г. Ярославле в области такого эффективного способа идентификации, как хромато-распределительный метод, по созданию теории и новых технологий пассивного пробоотбора при определении загрязняющих веществ в воздухе и воде.

Серьезные научные исследования в области экоаналитики проводятся во многих институтах СО РАН (Новосибирск, Красноярск, Омск, Томск и др.) с применением современной приборной базы (ГХ/МС, ИСП/МС, ИСП/АЭС и др.) и надежных аналитических методик.

Специальные объекты анализа (токсичные, радиоактивные, взрывчатые и легковоспламеняющиеся вещества, космические объекты и т.п.)

НПО “Спектрон” разработал Методические указания для количественного определения основных продуктов выстрела на спектрометре “Спектроскан – GV”.

<C:\Documents and Settings\Serj\Рабочий стол\mamaold\Мои документы\Отчеты2003\Отчет2003Final\ОтчетОНОргработеFinal.rtf>

