

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

**ОТЧЕТ
НАУЧНОГО СОВЕТА РАН по
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
за 2006 г.**

Москва, 2006

Бюро совета благодарит членов комиссий и отделений совета и организации, представившие материалы в отчет за 2006 г., а также председателей комиссий, участвовавших в составлении отчета.

*Научный совет поздравляет
доктора химических наук, профессора **Г.К. Будникова**
с получением премии НСАХ РАН 2006 года
за выдающиеся заслуги в развитии электрохимических методов анализа.*

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	3
ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ И СИНТЕЗ НОВЫХ РЕАГЕНТОВ	3
ОРГАНИЗОВАННЫЕ СРЕДЫ В АНАЛИЗЕ	4
МЕТРОЛОГИЯ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ АНАЛИЗОВ; РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА	5
МАТЕМАТИЗАЦИЯ И АВТОМАТИЗАЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ	8
МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	11
ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ	11
МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ	12
КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ	17
БИОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	18
ТЕСТ-МЕТОДЫ	24
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	27
<i>Потенциометрия (в том числе ионометрия)</i>	<i>27</i>
<i>Вольтамперометрия</i>	<i>30</i>
<i>Кулонометрия</i>	<i>35</i>
ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ	36
АНАЛИЗ В ПОТОКЕ	39
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ	41
<i>Газовая хроматография</i>	<i>41</i>
<i>Высокоэффективная жидкостная хроматография</i>	<i>42</i>
<i>Бумажная и тонкослойная хроматография</i>	<i>45</i>
<i>Капиллярный электрофорез и близкие методы</i>	<i>45</i>
<i>Хромато-масс-спектрометрия</i>	<i>47</i>
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ	47
СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ	48
<i>Методы атомного спектрального анализа</i>	<i>48</i>
<i>Методы молекулярного спектрального анализа</i>	<i>50</i>
<i>Рентгеновские методы</i>	<i>55</i>
МЕТОДЫ ЛОКАЛЬНОГО АНАЛИЗА И АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ	57
ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ	58
АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ	60
АНАЛИЗ ВАЖНЕЙШИХ ОБЪЕКТОВ	64
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ (В ТОМ ЧИСЛЕ ОСОБО ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ)	64
БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ	66
ПРИРОДНЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА, ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ПОЛИМЕРЫ	69
НЕФТЬ И ГАЗ	76
БИОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕДИЦИНСКИЕ ОБЪЕКТЫ, ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЕ ПРЕПАРАТЫ	76
ПИЩЕВЫЕ ПРОДУКТЫ И КОРМА	82
АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	85
<i>Природные, технологические и питьевые воды</i>	<i>85</i>
<i>Твердые объекты</i>	<i>89</i>
<i>Воздух</i>	<i>90</i>
<i>Важнейшие результаты прикладных исследований</i>	<i>91</i>
<i>Объекты бытовой химии</i>	<i>94</i>
СПЕЦИАЛЬНЫЕ ОБЪЕКТЫ АНАЛИЗА	95
НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ СОВЕТА В 2006 – 2007 ГГ	96
КОНФЕРЕНЦИИ В 2006 Г.	98
СЕМИНАРЫ	98
РАБОТА КОМИССИЙ И ОТДЕЛЕНИЙ	103
ПЛАН МЕРОПРИЯТИЙ НА 2007 – 2009 ГГ	109
КНИГИ	112

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Исследование равновесий и синтез новых реагентов

На кафедре АХ МГУ для поиска новых растворителей - ионных жидкостей (ИЖ) - предложена полуэмпирическая модель расчёта температур плавления потенциальных ИЖ на основе солей замещенного аммония. Показано, что перспективен поиск среди соединений с анионами карбоновых кислот. Экспериментально исследована возможность получения новых ИЖ такого рода, всего опробовано 21 комбинация катион-анион. Установлено, что 14 солей плавятся ниже 100° С, пять соединений – жидкие при комнатной температуре и не смешиваются с водой. Получен также ряд новых ионных жидкостей на основе катиона замещенного аммония и анионов сульфированных бис-алкилэфиров янтарной кислоты. Определены некоторые физико-химические свойства ионных жидкостей и оценена их потенциальная пригодность для использования в жидкостной экстракции.

Пенополиуретан предложено использовать в качестве твердого реагента для получения полимерных иминов, которые можно использовать в аналитических целях. Оптимизированы условия протекания реакции конденсации пенополиуретана с ароматическими аминами; установлено, что на выход полимерного имиона оказывает существенное влияние ультразвуковое излучение. С применением спектроскопии диффузного отражения изучены спектральные характеристики продукта взаимодействия пенополиуретана с 4-(N,N-диметиламино)-бензальдегидом. Показано, что функция Кубелки-Мунка в максимуме поглощения линейно связана с концентрацией 4-(N,N-диметиламино)-бензальдегида, что может быть использовано для определения этого альдегида с пределом обнаружения 0,9 мкг/мл.

Изучены спектрально-люминесцентные характеристики и определены константы кислотности ряда фторхинолонов в водной, циклодекстриновой и мицеллярной средах. В мицеллярной среде значения pK_a увеличиваются по сравнению с водной средой, в то время как в циклодекстриновой среде они меняются незначительно. Изучено комплексообразование фторхинолонов с ионами металлов. Показано, что наиболее устойчивый комплекс образуется в слабокислой среде с ионами алюминия и железа (III).

Найдены оптимальные условия комплексообразования ванадия(IV, V) с 4-(2-пиридилазо)резорцином в отсутствие и в присутствии пероксида водорода или гидроксиламина и определены химико-аналитические характеристики комплексов. Рассчитаны молярные коэффициенты цветометрических функций, показано, что они

зависят от степени окисления ванадия в комплексе. Показана более высокая чувствительность цветометрии по сравнению со спектрофотометрией.

На кафедре АХ СПбГУ изучена реакция нитрильных комплексов платины(IV) с тетраметилгуанидином $\text{HN}=\text{C}(\text{NMe})_2$ и найдены подходы к выявлению специфики электрофильной активации нитрильных лигандов ионом платины(IV) по сравнению с платиной(II). Комплексы изучены методами ЯМР (^1H , ^{13}C и ^{195}Pt) и масс-спектрологии (FAB, MALDI).

На кафедре АХ Ростовского ГУ систематически исследован ряд иодогалогенидов органических катионов с гетероциклическим атомом азота пиридинового типа, различающихся степенью удерживания молекулярного иода в составе комплекса и склонных к образованию полииодидных цепочек в кристаллической фазе и растворах. Проведен синтез и рентгеноструктурный анализ трииодидов 1,2,4-триметилхинолина и 1-этил-2,4-диметилхинолина. Отмечена различная координирующая способность органических иодидов по отношению к молекулярному иоду в растворах хлороформа..

Организованные среды в анализе

На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ оценено влияние добавок сильных электролитов (всего 24 соли) на мицеллообразование и выделение мицеллярных фаз различных неионных ПАВ. Построены ряды влияния природы катионов и анионов на условия мицеллярной экстракции органических реагентов различных классов и их комплексов с ионами металлов. Постадийно изучена кинетика реакции нитрит-иона с сульфаниловой кислотой и 1-нафтиламином в водной и мицеллярной (додецилсульфат натрия) средах. Методами термогравиметрии, ИК-спектрологии и спектрофотометрии изучены физико-химические характеристики систем ароматические альдегиды (АА) – 2,4-динитрофенилгидразин - ПАВ. Установлено избирательное солюбилизирующее действие мицелл катионных ПАВ (цетилпиридиний хлорид), приводящее к увеличению растворимости образующейся аци-формы гидразона в щелочной среде. Определены диапазоны определяемых содержаний (0,06 – 2,3 мкг/мл) и пределы обнаружения (0,4 – 2,4 моль/л) некоторых замещенных АА.

Изучено влияние организованных сред на основе мицелл ПАВ и циклодекстринов на флуоресцентные свойства биогенного амина серотонина и его соединений с флуорескамином и о-фталевым альдегидом. Использование флуорескамина позволяет использовать для определений боратный буферный раствор с рН 8.7-9.2, причем реакция

протекает мгновенно и отсутствует фоновая флуоресценция. В организованных средах интенсивность флуоресценции существенно увеличивается. Предел обнаружения серотонина при использовании 2-гидроксипропил- β -циклодекстрина равен $9,1 \cdot 10^{-8}$ М и сравним с пределом обнаружения для системы с мицеллами Бридж-35.

Совместно с кафедрой физики катастроф. Измерена изотермическая сжимаемость водных растворов 2-гидроксипропил- β -циклодекстрина в интервале температур 10-50 °С. Полученные результаты интерпретированы с позиций представлений о перестройке сетки водородных связей воды. Синтезировано 8 производных β -циклодекстрина (β -ЦД), содержащих в молекуле одновременно алкильные радикалы и атомы брома. Определены характеристики монослоев силилированных производных β -ЦД и коэффициенты переноса монослоев на кремниевые и кварцевые подложки. Получены наноразмерные пленки Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) производных β -ЦД, оценены их характеристики. Показана принципиальная возможность применения указанных производных β -ЦД для реализации фосфоресценции при комнатной температуре в растворе и на поверхности.

Совместно с кафедрой физики полупроводников. Изучено поведение монослоев трех дифильных аминотетраметиллированных производных каликс[4]резорцинаренов, содержащих гидрофобные алкильные радикалы, на поверхности чистой водной субфазы и субфазы, содержащей ионы меди (II), никеля, европия (III), тербия (III), лантана. Осуществлен перенос указанных монослоев на подложки из монокристаллического кремния и кварца по технологии ЛБ. Полученные пленки исследованы методами эллипсометрии и масс-спектрометрии. Установлено влияние ионов металлов на характеристики пленок ЛБ.

Метрология и стандартизация анализов; разработка стандартных образцов состава

В лаборатории метрологического обеспечения количественного химического анализа «УНИИМ» разработаны и изданы два нормативных документа-рекомендации: «ГСИ. Проверка квалификации испытательных (измерительных) лабораторий, осуществляющих испытания веществ, материалов и объектов окружающей среды (по составу и физико-химическим свойствам), посредством межлабораторных сличений» и «ГСИ. Построение, содержание и изложение документов, регламентирующих методики

количественного химического анализа». Аккредитовано более 250 методик контроля состава объектов окружающей среды, экологически опасных отходов, промышленной продукции, горных пород и руд. Кроме того, в рамках совместно выполняемых работ с Федеральным медико-биологическим агентством (ФМБА России) аттестовано 5 методик определения веществ специального назначения в объектах окружающей среды и пробах биологических материалов. Проведена экспертиза проектов технических регламентов: «О питьевой воде и питьевом водоснабжении» и «О безопасности микробиологических и биотехнических производств и их продукции»

В рамках осуществления функций органа по аккредитации и рабочего аппарата научно-методического центра СААЛ:

- Выполнена НИР «Совершенствование методических и организационных основ деятельности по оценке компетентности лабораторий, осуществляющих испытания (анализ, контроль) веществ, материалов, объектов окружающей среды».
- Проведена аккредитация органа по аккредитации аналитических лабораторий, созданного на базе ФГУП «Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены». Закрепленная область аккредитации - аккредитация лабораторий организаций и учреждений, подведомственных ФМБА России;
- Осуществлен плановый инспекционный контроль деятельности 5 органов по аккредитации, созданных на базе: ООО «Содействие», Самарского ЦСМ, ВИМС, ГУ НПО «Тайфун», ГНУ «ВНИИА», а также проведена проверка двух органов по аккредитации, созданных на базе ФГУ «Ростовский ЦСМ» и УНПК «Аналит»;
- Аккредитовано 132 лаборатории в различных областях деятельности, осуществлен инспекционный контроль 250 аккредитованных аналитических лабораторий.

В рамках организации и проведения межлабораторных сличений (МС) сформирован и утвержден план проведения МС. В реализации плана задействованы 13 координаторов. Осуществлены МС 20 объектов (пищевая продукция, товарная нефть, нефтепродукты, синтетические моющие средства, минеральные удобрения, объекты окружающей среды), в анализе которых приняли участие более 400 лабораторий. Проведен плановый контроль за восемью координаторами, а также проведены работы по признанию компетентности шести координаторов на новый срок.

В области метрологического обеспечения средств измерений проведено 18 испытаний типов средств измерений, поверено 180 приборов в области физико-химических измерений, осуществлена (совместно с метрологическими службами предприятий) аттестация 23 единиц испытательного оборудования.

В Кубанском ГУ проведена аттестация методик определения антиоксидантной активности вин и лекарственных растений, с помощью которых оценена антиоксидантная способность ряда пищевых продуктов (сухих красных и белых вин, пива, восстановленных и свежееотжатых фруктовых соков, чая) и лекарственного растительного сырья. Для каждого вида пищевых продуктов существует диапазон характерных значений антиоксидантной активности, определяющий качество продукции.

Разработка стандартных образцов состава. *УНИИМ* совместно с ОАО "Сода" провел межлабораторный аттестационный анализ партии ГСО состава соды кальцинированной технической. Разработана и аттестована методика определения натрия углекислого (карбоната натрия) в исходном материале; совместно с ООО "Балаковские минеральные удобрения" разработан СО состава фосфата кальция кормового; совместно с ОАО "Среднеуральский медеплавильный завод" разработан СО состава триполифосфата натрия; совместно с ОАО "Метафракс" разработан СО состава дипентаэритрита. Разработана и аттестована методика определения основного вещества в исходном материале; оказана методическая помощь ОАО "Сибнефть-ОНПЗ" в разработке документации на ГСО температуры вспышки нефтепродуктов в открытом тигле и проведен межлабораторный аттестационный анализ материала СО; совместно с ассоциацией "Экоаналитика" разработаны СО состава растворов диметилгидразина, N-нитрозодиметиламина и 1,1,4,4-тетраметил-2-тетразена. Разработаны и аттестованы методики определения основного вещества в исходных материалах; совместно с ООО "Норма" проведен аттестационный анализ трех партий ГСО состава воды природной; проведена метрологическая экспертиза материалов разработки 47 типов СО для различных организаций; разработаны и приготовлены 24 специальных образца для межлабораторных сравнительных испытаний, в том числе: нефть – 4; нефтепродукты – 6; пищевые продукты – 9; объекты окружающей среды – 3; удобрения -1; бытовая химия -1.

Во ВНИИМ им. Д.И.Менделеева создан эталонный материал и новый тип ГСО массовой доли инертной пыли в диспергированном угольном порошке с содержанием пыли от 0,5 до 97 %. Границы относительной погрешности аттестованного значения $\pm 3\%$. Создан эталонный материал на основе форменных элементов крови для гематологического анализа, что позволило решить задачи поверки широкого спектра медицинских приборов как в условиях поверочных лабораторий, так и непосредственно в клинико-диагностических лабораториях и лечебно-профилактических учреждениях. Набор образцов 8-параметрового гематологического контроля внесен в реестр эталонных материалов ВНИИМ. Всего в 2006 г. утверждено 115 новых типов эталонных материалов ВНИИМ, в том числе 110 СО состава. 15 типов эталонных материалов зарегистрированы

в качестве ГСО, по 25 типам ГСО проведена процедура продления срока действия сертификата.

В рамках международных исследований, проводимых под эгидой Консультативного комитета по количеству вещества (CCQM) международного Комитета мер и весов (CIPM) разработаны новые технологии приготовления высокоточных газовых смесей для градуировки аналитической аппаратуры: CCQM-K52 «CO₂ в синтетическом воздухе»; CCQM-K53 «O₂ в азоте (гравиметрия)»; CCQM – P87 «Многокомпонентная углеводородная газовая смесь»; CCQM – К 23b «Природный газ»; CCQM – К54 «Жидкостная инъекция: н-гексан в метане»; CCQM –P73 «Оксид азота. Гравиметрические смеси (30 – 70) μmol/mol»; COOMET.QM – К3 «Автомобильные газы».

В ИОС УрО РАН разработан СО состава трифторметилморфолинотиадиазола для элементного анализа фторорганических соединений, содержащих серу. Абсолютная погрешность аттестованного значения СО 0,1% при $p = 0.95$. Стандартный образец можно использовать при метрологической аттестации и контроле погрешности методик анализа органических соединений, для поверки средств измерений, для контроля метрологических характеристик при проведении их испытаний. СО аттестован и внесен в реестр Центра сертификации и метрологии УрО РАН. Изготовлена первая партия СО, подготовлен пакет документов для экспертизы утверждения типа ГСО.

Математизация и автоматизация аналитических методов

В ИХФ РАН подготовлен обзор по хемометрике, в котором рассмотрены основные хемометрические методы, используемые в аналитической химии. Проанализированы итоги развития хемометрики за последние 20 лет, обсуждены тенденции и перспективы. Дан обзор методов и моделей, применяемых для решения задач качественного и количественного анализов, а также для аналитического контроля процессов (Успехи химии, 2006, Т.75 (4), 302-317).

Разработаны основные аспекты метода простого интервального оценивания (ПИО). Это метод линейного моделирования и построения интервальных оценок прогноза в многомерной градуировке. ПИО дает результат в удобном интервальном виде, учитывающем все имеющиеся неопределенности: ошибки измерения предикторов и откликов, погрешности билинейного моделирования, и т.п. Кроме того, метод ПИО предоставляет новые возможности для построения содержательной классификации влияния образцов. Метод основывается на единственном предположении об

ограниченности ошибок и использует алгоритмы линейного программирования для анализа данных. Такой подход значительно отличается от традиционных регрессионных методов, используемых в хемометрике (ЖАХ, 2006, Т.61, с.1032)

Совместно с Датским техническим университетом разработано несколько новых подходов к аналитическому контролю процессов. 1) Расширяющийся многомерный статистический контроль. Метод основан на построении серии регрессионных проекционных моделей совместно с оценкой результата прогноза методом ПИО. Подход помогает предсказать результат планируемых действий по улучшению качества выходной продукции на промежуточных стадиях процесса и осуществить пассивную оптимизацию. 2) Подход к активной оптимизации процесса, который основывается на использовании блочного варианта метода проекции на латентные структуры совместно с методом ПИО. 3) Метод использования маршрутного моделирования для контроля многостадийных процессов.

В ГЕОХИ РАН созданы основы новой квантовой теории молекулярных явлений, позволившей описать спектральные и реакционные процессы единой системой кинетических дифференциальных уравнений. На базе первых принципов обоснованы важнейшие общие химические закономерности. Показано, что сложные логические действия, вплоть до распознавания образов, могут быть адекватно реализованы в форме многоступенчатых превращений молекулярных систем. Проведены соответствующие расчеты для реальных систем. Полученные научные результаты обобщены в монографии: Грибов Л.А., Баранов В.И. «Теория и методы расчета молекулярных процессов: Спектры, химические превращения и молекулярная логика.» М., Эдиториал УРСС, 2006.

В РХТУ им. Д.И.Менделеева представления нечеткой логики применены к анализу данных газохроматографического анализа различных образцов водочной продукции российского производства. Показано, что, используя величины степени истинности нечетких логических высказываний о составе объекта анализа, в основе которого лежит моделирование рассуждений эксперта, можно сделать предположение о марке сырья, из которого были изготовлены анализируемые образцы, и установить соответствие их требованиям действующих стандартов.

В Алтайском ГУ совместно с детской клинической больницей Алтайского края разработан алгоритм классификации белых клеток крови по их изображениям. Алгоритм, основанный на комбинации метода среднеуглового спектра, оригинального метода развертки изображений и метода проекций на латентные структуры, позволяет различать часть белых клеток с точностью 98%.

В ИГХ СО РАН создан интегрированный программный комплекс "Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров" (ИПП АРДЭС), заменяющий визуальную интерпретацию спектров, для автоматизации прямого атомно-эмиссионного анализа твердых природных и техногенных образцов, повышения качества первичной геохимической информации и эффективности геохимических поисков в целом.

На кафедре химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета разработано программное обеспечение для калибровки и анализа цветности цифровых изображений образцов.

На кафедре ФАХ Томского ПУ развит феноменологический подход к моделированию аналитических пиков, который позволяет получать простые и универсальные модели для описания группы экспериментальных пиков. Продемонстрировано его применение на примере инверсионной вольтамперометрии, хроматографии и рентгенофлуоресцентного анализа для описания экспериментальных сигналов, решения задач математического разрешения перекрывающихся пиков, измерения мало выраженных сигналов и компенсации систематической погрешности измерения пиков в случае нелинейного остаточного тока.

На кафедре АХ Ростовского ГУ метод градуировочного графика ($y=bx+a$) использован для оценки результатов количественного определения методом молекулярной фотолюминесценции.

Автоматизация. В НИИ высоких напряжений (г.Томск) продолжалось развитие лабораторной информационной системы (ЛИС) «Химик-аналитик». Она зарегистрирована в Реестре программ для ЭВМ 7 октября 2004г. №2004612298 Федеральной службой по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам и аттестована Уральским НИИ метрологии. В 2006 г. опубликованы теоретические основы разработки ЛИС. Была поставлена задача - отразить работу лаборатории через такие привычные понятия для аналитиков, как лабораторные журналы и внутрिलाбораторные функции лаборатории с учетом требований отечественных нормативных документов. Чтобы информационная система отражала динамику развития лаборатории во времени, использовано понятие жизненного цикла, а именно жизненного цикла лаборатории, методик анализа и пробы. Жизненный цикл пробы рассмотрен более подробно в отдельной публикации, связанной с управлением движением проб в лаборатории. Опубликован сравнительный обзор LIMS (ЛИС "Химик-аналитик", LabWare- LIMS и Q~ DIS/OM LIMS), внедренных в практику российских лабораторий. Опубликованы результаты разработки собственного генератора документов для ЛИС «Химик-аналитик», показаны преимущества его по сравнению с известными генераторами

отчетов (Crystal Reports, Quick Reports), в частности его направленность на работу с ним не программистов, а аналитиков при настройках форм документов. Опубликовано ряд статей, связанных с опытом внедрения ЛИС "Химик-аналитик" на предприятиях газовой, энергетической, металлургической промышленности и с рекомендациями по переходу лабораторий на электронные документы при внедрении лабораторно-информационных систем.

МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Фазовый анализ

В ИК СО РАН в 2006 г. продолжено математическое моделирование процессов дифференцирующего растворения (ДР), экспериментально исследованы зависимости, связывающие селективность и эффективность разделения смесей твердых фаз с параметрами динамического режима ДР и характеристиками макро- и микроструктуры анализируемых дисперсных объектов - линейными размерами их частиц, удельной поверхностью, характеристиками пористой структуры, а также с концентрацией и температурой растворителей и с гидродинамическими условиями процессов растворения. Продолжены исследования методов предварительного концентрирования малых фаз, основанных на избирательном и/или дифференцирующем растворении матричных фаз анализируемых веществ. Систематизированы факторы, которые необходимо учитывать при оптимизации процессов ДР. Так, для кристаллических фаз может проявляться нестехиометрия, приводящая к изменению типа и концентрации дефектов структуры и, соответственно, к изменению вида стехиограмм. Пористые порошки и аморфные вещества часто характеризуются пространственной неоднородностью распределения их фаз постоянного и переменного состава. Наноразмерные частицы, стабилизированные в объеме матричных фаз, выносятся из реактора стехиографа в виде коллоидных растворов. Для тонких пленок, включая гетероструктуры, при ДР-анализе проявляются неоднородность состава и структуры по толщине пленок. Получены новые данные об экспериментальных условиях динамического режима ДР при определении малых фаз в разнообразных объектах. Всего в 2006 году метод ДР был использован при анализе многочисленных образцов более 20-ти систем различной химической природы, различного элементного и фазового состава: катализаторов, носителей, сорбентов, продуктов механохимии, различных функциональных материалов (кристаллы, порошки, тонкие пленки, нанообразования), атмосферных аэрозолей и археологических находок.

Методы разделения и концентрирования

Сорбция. В *ГЕОХИ РАН* для сорбционного концентрирования радионуклидов из водных сред предложены новые волокнистые материалы, наполненные селективными полимерными сорбентами. Изучены закономерности поведения радионуклидов и других элементов при концентрировании такими сорбентами с комплексообразующими группами амидоксима, метилпиразола и другими и разработаны эффективные методы извлечения радионуклидов из растворов разного состава, в том числе из природных и техногенных водных сред. С использованием этих сорбентов разработаны способы определения ультрамалых содержаний урана и технеция. Разработанные методы опробованы при определении ^{99}Tc в водных объектах объемом до 30 л с содержанием ^{99}Tc 3 мБк/л в НПО «Радон». Совместно с сотрудниками МГУ синтезирован насыщенный кальцием каолинит с поверхностным слоем модифицированной гуминовой кислоты. Лабораторные исследования и полевые испытания показали высокую эффективность сорбента для выделения актинидов в состоянии окисления +4 и +3 из грунтовых вод промплощадки ПО «Маяк». Степень удерживания плутония 30 мг сорбента при фильтрации 5 л модельной грунтовой воды составляет 97 %, а америция и кюрия – 95 %. Плутоний вымывается из фильтрационной ячейки щелочью и раствором оксалата аммония, а америций – только оксалатом. Сорбент может быть использован для радиомониторинга грунтовых вод в качестве накопительного элемента мембранных модулей, помещенных в наблюдательные скважины промплощадки.

На кафедре АХ МГУ продолжены работы по синтезу и исследованию сорбционных свойств полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО) органических соединений. Методом термической радикальной полимеризации синтезированы полимеры с молекулярными отпечатками 2- и 4-гидрокси-, 2,4- и 3,4-дигидроксибензойных и ацетилсалициловой кислот, метилпарабена, 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты, натриевой соли 4-аминосалициловой кислоты, никотинамида, барбитала и гистамина и соответствующие полимеры сравнения (всего 41 пара полимеров). Проведена сравнительная оценка сорбционных свойств ПМО, синтезированных в метаноле, ацетонитриле и смеси этих растворителей с водой. Высказано предположение, что различие в сорбционном поведении ПМО обусловлено не только различными структурными характеристиками сорбентов, но и изменением устойчивости ассоциата функциональный мономер – темплат при замене одного растворителя на другой. Предложены новые сорбенты для динамического сорбционного концентрирования из

водных растворов 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (известного пестицида 2,4-Д) – полимеры с отпечатками этого соединения. Выбраны условия концентрирования.

Иммобилизацией висмута I на "Силохроме С-120" получен сорбент для извлечения ионов тяжёлых металлов из растворов с применением реагента ПАР для усиления окраски сорбатов за счёт реакции обмена лигандов. Показана принципиальная возможность сорбционно-оптического определения висмута.

Совместно с Кубанским ГУ для концентрирования анионов из растворов синтезированы целлюлозные фильтры с четвертичными аммониевыми группировками.

На кафедре АХ СПбГУ с целью повышения экспрессности концентрирования органических соединений из водных растворов разработаны композитные сорбенты, в которых на поверхность крупнодисперсного макропористого политетрафторэтилена нанесены микрочастицы сорбционно-активных углеродных материалов (активный уголь, наноглерод). Сорбенты обеспечивают характерную для микродисперсных материалов высокую скорость массообмена и удерживают аналиты при значительно более высоких расходах водной пробы, чем традиционные объемно-пористые сорбенты.

В ИАНП РАН создан новый высокоэффективный высокоселективный биологически совместимый сорбент на основе силикагеля, активированного фуллереном. Путем изменения режима термической подготовки силикагеля адсорбционные свойства сорбента можно варьировать в широком интервале. Наибольшей сорбционной емкостью обладают образцы силикагеля, прошедшие гидротермальную подготовку, а при термическом дегидратировании поверхности силикагели приобретают специфические хемосорбционные свойства. В первом случае получается высокоэффективный и высокоселективный сорбент по отношению к атерогенным липопротеидам низкой плотности; при этом он остается инертным по отношению к антиатерогенным липопротеидам высокой плотности. При термическом дегидратировании поверхности силикагели приобретают специфические свойства по отношению к сорбции пептидов средней массы из плазмы крови.

В ИГЕМ РАН совместно с *Орловским ГУ* изучена сорбция Cu, Pb и Zn комплексообразующими сорбентами, содержащими в полистирольной матрице *о,о'*-диокси-азо-функциональную аналитическую группировку. Оптимизированы условия сорбции. Оценена сорбционная емкость сорбентов и константы устойчивости полихелатов. Разработана методика сорбционно-вольтамперометрического определения меди (II) в питьевых и природных водах с пределом обнаружения 0,1 мкг/л.

Проведено систематическое исследование физико-химических свойств полимерных

сорбентов, содержащих в полистирольной матрице функционально-аналитическую орто-амино-азогруппу и изучена хемосорбция на этих сорбентах хромат-, нитрат- и селенит-ионов. С применением ИК-спектроскопии подтверждено участие функционально-аналитической аминогруппы в сорбции анионов. Определена сорбционная емкость сорбентов, равная 100,4 – 138,8 мг /г для хромат-, 1,24 – 3,5 мг /г для нитрат- и 6,2 – 9,3 мг/г для селенит-ионов. С применением аминополистирола и полистирол-азо-2,3-диаминобензола разработаны методики концентрирования и последующего спектрофотометрического или флуориметрического определения микроколичеств хромат-, нитрат- и селенит-ионов, которые позволяют количественно ($\geq 97\%$) с высокими коэффициентами концентрирования (до $1 \cdot 10^2$) извлекать изученные анионы из больших объемов водных растворов (до 500 мл) в фазу сорбента массой не более 50 мг и определять их с пределами обнаружения 0,01 – 4,0 мкг/л ($s_r = 0,02 - 0,09$).

Совместно с Дагестанским ГУ разработана методика сорбционного концентрирования ртути полимерным комплексообразующим сорбентом полистирол-азо-тиазан-дитион-2,4 с последующим определением этого элемента в элюате фотометрическим методом. Методика апробирована при анализе морской и речной воды. При определении ртути на уровне содержаний $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-7} \%$ величина s_r не превышает 0,08 – 0,11.

На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ разработана новая меланж-гель технология получения модифицированных ксерогелей с иммобилизованными органическими реагентами, основанная на выделении мицеллярной фазы неионных ПАВ, обогащенной органическими реагентами, и нанесении ее на поверхность ксерогелей из жидкого стекла. С использованием этой технологии созданы меланж-ксерогели с иммобилизованными реагентами различных классов – азосоединений, оксимов, ализаринов и др., отличающиеся от ранее известных улучшенными аналитическими характеристиками.

В ИОС УрО РАН синтезированы новые тиокарбомуилированные и роданированные хитозаны. *Совместно с кафедрой АХ Уральского ГУ* исследованы их сорбционные свойства. Показано, что эти сорбенты могут быть использованы для концентрирования и выделения платиновых металлов в присутствии цветных. Высказано предположение, что модифицированные хитозаны могут найти применение для ион-хелатной хроматографии. Золь-гель методом синтезированы гибридные органо-неорганические сорбенты на основе полисилоксанов, содержащие аминопропильные остатки, модифицированные фенил- и карбоксиэтильными группами, а также остатками этилпиридина. Показана возможность применения этих сорбентов в хроматографии.

В Уральском ГУ совместно с *ИОС УрО РАН* золь-гель методом синтезированы гибридные сорбенты на основе смешанных оксидов кремния, алюминия и циркония: (полисилоксан, алюмополисилоксан и цирконополисилоксан) и изучена сорбция меди (II), кобальта (II) и никеля. Установлено, что сорбция меди (II) алюмополисилоксаном и цирконополисилоксаном наилучшим образом описывается моделью Редлиха – Петерсона, извлечение ионов других переходных металлов подчиняется модели Лэнгмюра. Степень сродства сорбата к поверхности полисилоксана и цирконополисилоксана увеличивается в ряду: $\text{Co(II)} \leq \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)}$. Для алюмополисилоксана установлен следующий ряд сродства: $\text{Cu(II)} < \text{Ni(II)} \leq \text{Co(II)}$.

На кафедре ФАХ Томского ПУ изучена возможность сорбционного концентрирования и выделения перренат-ионов из сложных по составу азотнокислых растворов. Определены термодинамические параметры сорбции перренат-ионов активным углем марки БАУ. Показано, что изотерма сорбции может быть описана уравнением Лэнгмюра. Установлена емкость сорбента, равная $1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/г. Изучена кинетика сорбции перренат-ионов из растворов, облученных УФ. Показано, что использование на стадии сорбционного концентрирования ультрафиолетового облучения позволяет снизить время сорбции с 60 до 10 мин. Высказана гипотеза о влиянии облучения на кинетику сорбции. Нижний предел определяемых содержаний перренат-ионов методом инверсионной вольтамперометрии составляет 0,85 мкг/л. Нижний предел определяемых содержаний перренат-ионов методом вольтамперометрии составляет 1,5 мг/л.

В Воронежской ГТА изучена сорбция компонентов двух- и трехкомпонентных газовых смесей карбоновых кислот $\text{C}_1 - \text{C}_3$, предельных $\text{C}_7 - \text{C}_9$ и ароматических (бензол, толуол, этилбензол) углеводородов в тонкие пленки сорбентов различной природы. Установлен механизм взаимодействия в системах сорбат-сорбент, оптимизированы параметры сорбции.

В Воронежском ГУ исследована сорбция индивидуальных аминокислот и их смесей в статических и динамических условиях на различных ионообменниках. Выявлены основные факторы, влияющие на сорбцию: строение бокового радикала аминокислоты, природа функциональных групп и их количество, форма углеводородного радикала, температура и характер межмолекулярных взаимодействий в растворе. Предложены способы разделения и безреагентного выделения аминокислот на анионитах и катионитах под влиянием градиентного температурного фактора (температурных полей). Отработаны методики изучения процессов гидратации катионита КУ-2-8, а также модифицированных адсорбентов на основе цеолитов ZSM-5, VCV с использованием ИК-

спектроскопии диффузного отражения. Показано, что изменение параметров внутриионитного раствора аминокислот определяется структурообразованием с участием цвиттерлита и воды.

Экстракция. *На кафедре АХ МГУ* изучена экстракция ряда катионов металлов из водных растворов новой ионной жидкостью (ИЖ) с комплексообразующим анионом - салицилатом триоктилметиламмония. В отсутствие каких-либо дополнительных реагентов ИЖ с высокой эффективностью извлекает медь и железо, несколько хуже – никель и марганец. Сделаны предположения о химизме экстракции. Изучена экстракция ряда органических соединений в новую ИЖ - дигексилсульфосукцинат тетрагексиламмония. Показано, что эта ИЖ, более доступная и дешевая, чем традиционные имидазолиевые ионные жидкости, - эффективный экстрагент для извлечения фенолов и аминов.

Сверхкритическая флюидная экстракция применена для выделения органических микропримесей из фармацевтических препаратов различного агрегатного состояния (твердых и жидких).

В Воронежской ГТА изучена экстракция пищевых сульфокрасителей двух- и трехкомпонентными смесями растворителей. Разработаны экстракционно-сорбционные системы для эффективного извлечения нафтолсульфокислот из водных растворов. Для прогнозирования экстракционных параметров при концентрировании ароматических кислот, нафтолов, их производных и гомологов применены методы хемометрики, в том числе алгоритмы «искусственная нейронная сеть с возвратным распространением ошибки» и многопараметрических корреляций.

В Воронежском государственном архитектурно-строительном университете на кафедре химии совместно с кафедрой химии Электростальского политехнического института (филиал Московского института стали и сплавов) изучены физико-химические свойства (вязкость, показатель преломления, поверхностное и межфазное натяжение и др.) серии бинарных растворителей и водных растворов сульфата аммония; найдены оптимальные соотношения состава растворителей для проведения жидкостно-жидкостной экстракции гидрофильных и гидрофобных фенолов. Полученные результаты использованы на стадии пробоподготовки при определении фенолов, выделенных из строительных материалов и изделий, методом ВЭЖХ.

Другие методы. **В Воронежском ГУ** предложено выделение и концентрирование аминокислот методом зонной (градиентной) кристаллизации и плавления льда. Подход опробован и для других физиологически активных веществ: фосфолипидов, сапонинов, триглицидсульфата, лактозы.

В Институте монокристаллов НАНУ изучены закономерности поведения микрокомпонентов при низкотемпературной направленной кристаллизации водно-солевых растворов доэвтектического состава. Показано, что коэффициенты распределения микрокомпонентов не зависят ни от их собственной природы, ни от природы макрокомпонентов и в одинаковых условиях определяются лишь общей концентрацией растворенных солей. Предложенный ранее для водно-солевых эвтектик механизм вхождения примесей в твердую фазу, заключающийся в неравновесном захвате маточного раствора кристаллитами или дендритами растущего слитка, распространён на водно-солевые растворы доэвтектического состава. Определена область концентраций растворенных солей, которая может быть рекомендована для аналитического концентрирования содержащихся в воде примесей.

Кинетические методы

На кафедре АХ МГУ исследовано влияние ряда анионных, катионных и неионогенных водорастворимых полимеров на скорость реакций окисления гидрохинона (ГХ) и 3,3',5,5'-тетраметилбензидина (ТМБ) периодатом и пероксидом водорода, установлена взаимосвязь природы полимера и характера его влияния; разработаны кинетические спектрофотометрические методики определения 3,6-, полианетолсульфокислоты, полигексаметиленгуанидиния хлорида (ПГМГ). Показана возможность полуколичественного определения ПГМГ с визуальным наблюдением сигнала при проведении индикаторной реакции на поверхности бумажного фильтра в капельном варианте. В результате изучения сорбции ряда органических соединений из водного раствора на фильтровальной бумаге и бумажных фильтрах с привитыми комплексообразующими группами показана возможность извлечения водорастворимых производных нафталина; разработана методика определения 1-нафтиламина сорбционно-каталитическим методом после его концентрирования на бумажном фильтре в присутствии фенола, 2-нафтола, анилина и дифениламина по ингибированию реакции окисления ТМБ периодатом.

Саратовский ГУ, кафедра общей и неорганической химии. Разработаны спектрофотометрические методики дифференциального кинетического определения иридия (IV) и родия (III), основанные на индикаторных реакциях окисления ароматических аминов, содержащих различные заместители в кольце и N-положении: дифениламин-4-сульфокислоты (ДФАСК), N-метилдифениламин-4-сульфокислоты (МДФАСК) и трифениламин-4-сульфокислоты (ТФАСК). Проведена оценка влияния строения молекул ароматических аминов на кинетические закономерности процессов

каталитического окисления и, как следствие, на метрологические характеристики дифференциального определения катализаторов. С целью определения диапазона соотношений концентраций катализаторов, в котором наблюдается аддитивность оптической плотности, проведена оценка синергетического эффекта иридия(IV) и родия(III) на скорость каждой из индикаторных реакций. Отмечено, что отклонение поглощения от аддитивности в кинетических системах может быть компенсировано введением предварительно рассчитанных синергетических коэффициентов. Методики использованы для дифференциального определения иридия (IV) и родия (III) в искусственных смесях и платиновых концентратах различного состава. Для одновременного определения концентраций компонентов смеси использованы метод одной точки и метод пропорциональных уравнений, реализованные в виде программного комплекса. Воспроизводимость обоих методов одинакова.

Биохимические методы анализа.

Кафедра АХ МГУ. Разработанный ранее метод иммобилизации ферментов в мембраны полиэлектролитов из водно-органических сред применен для создания нового типа глюкозного биосенсора на основе планарных электродов, модифицированных слоем электрокатализатора Берлинской лазури. Исследована иммобилизация глюкозооксидазы из нового источника *Penicillium funiculosum* в мембраны перфторсульфонируемого полимера - аналога Нафiona («Пластполимер», Санкт-Петербург). Определены аналитические характеристика глюкозного датчика в режиме ПИА для определения от 5 мкМ до 1 мМ глюкозы. Биосенсор позволяет проводить более 40 определений глюкозы в образцах за 1 час. Датчики также полностью сохраняли свою чувствительность после 6 месяцев хранения при комнатной температуре.

Сравнительное изучение характера и степени влияния фенола и его различных хлор- и аминопроизводных на каталитическую активность пероксидаз сои и корней хрена в реакциях окисления арилдиаминов пероксидом водорода подтвердило высказанную ранее гипотезу о зависимости характера влияния фенольных соединений на кинетику пероксидазных реакций от соотношения окислительно-восстановительных потенциалов основного субстрата и фенольного соединения. Пероксидаза из шелухи сои применена в анализе для определения ряда фенольных соединений с c_n 7-14 мкМ ($s_r = 0,02-0,05$).

В результате изучения влияния Cd(II) и Zn(II), а также ионов других тяжелых и переходных металлов (Cu(II), Fe(III), Pb(II), Mn(II), Bi(III), Hg(II)) на каталитическую активность пероксидазы хрена разработаны простые, высокочувствительные и

селективные методики определения кадмия и цинка (в диапазонах концентраций 5 нг/мл – 1 мкг/мл и 0,5 - 10 мкг/мл, соответственно) по их ингибирующему действию на нативную и иммобилизованную на пенополиуретане пероксидазу. Методики применены для анализа трав различных типов на содержание цинка и кадмия.

Результаты изучения кинетики реакций пероксидазного окисления арилдиаминов в буферных растворах различной природы в присутствии широкого круга ионов металлов позволили углубить представления о роли буферного раствора в проявлении металлами ингибирующего действия на фермент: установлена корреляция между степенью ингибирования фермента ионами металлов и константами устойчивости их комплексов с компонентами буферных растворов.

Расширяются возможности ферментативных методов при определении малорастворимых или нерастворимых в водных растворах субстратов и эффекторов ферментов, а также при анализе нерастворимых в воде объектов за счет проведения ферментативных реакций в водно-органических и органических средах - в прямых и обращенных мицеллах в присутствии поверхностно-активных веществ. Исследования проведены на примере реакций окисления ароматических диаминов пероксидом водорода, катализируемых пероксидазой из корней хрена в присутствии анионного ПАВ - додецилсульфата натрия (ДДС). ДДС влияет на кинетику ферментативных реакций окисления о-фенилендиамина, о-дианизидина и 3,3',5,5'-тетраметилбензидина, стабилизируя промежуточные продукты их окисления. Окисление о-дианизидина в присутствии ДДС в прямых и обращенных мицеллах позволяет сохранить каталитическую активность пероксидазы в среде бензола, улучшить метрологические характеристики определения ее субстратов, а также ингибитора (имидазола) и активатора (сульфаниламида), изученных в качестве модельных соединений-аналитов.

Начаты исследования свойств и возможности применения в аналитической практике нового фермента класса оксидоредуктаз – аминоксидазы из плазмы крови быка, катализирующей окислительное дезаминирование биогенных аминов, которые являются маркерами заболеваний головного мозга, а их содержание в продуктах питания характеризует степень биодegradации. Разработаны методики определения ряда субстратов аминоксидазы (бензиламина, гистамина, спермина, спермидина) с c_n 0,005-0,01 мМ с использованием биферментного (аминоксидаза – пероксидаза) электрохимического сенсора. Разработана методика определения 6 мкМ – 1 мМ 1,1-диметилгидразина - конкурентного ингибитора аминоксидазы; методика применена для определения 1,1-диметилгидразина в почвах.

Кафедра химической энзимологии МГУ совместно с университетом г. Гент, Бельгия и Саратовским ГУ. Получены моноклональные антитела и конъюгаты с белками и ферментом пероксидазой хрена для микотоксина Афлатоксин В1. С использованием полученных иммунореагентов разработан прямой метод определения Афлатоксина В1 в диапазоне 0.1-10 мкг/л. Найдены стабилизаторы для иммунореагентов, позволившие подготовить набор реагентов, который стабилен при хранении в холодильнике не менее года (*совместно с Гуагсанским национальным университетом*). Разработан непрямой метод ИФА с хемилюминесцентной регистрацией для определения антимикробного препарата хлорамфеникола в куриных окорочках (*совместно с Китайским сельскохозяйственным университетом*). Предложена тандемная иммуноколонка как новый способ проведения тестирования на основе иммуноферментного анализа. Тест основан на использовании колонки, состоящей из очищающего слоя и детектирующего иммунослоя. В результате создан простой, быстрый и чувствительный метод безинструментального определения загрязнителей в пищевых продуктах. Разработан метод определения микотоксина охратоксина А с контрольным уровнем 10 мкг/кг в специях. Время анализа 6 образцов специй – 40 мин. Метод сочетается с простой быстрой экстракцией.

Предложен новый способ регистрации сигнала в методе иммуноаффинной хроматографии. Метод основан на регистрации длинноволновой флуоресценции красителя Нильского голубого, с которым были синтезированы меченые линейные алкилсульфонаты (ЛАС). Метод определения ЛАС состоит в инъекции смеси определяемого вещества и меченого ЛАС со специфическими антителами на колонку с иммобилизованным белком G. В результате связывания антител с белком происходит разделение свободной и связанной фракций меченого ЛАС. Предел обнаружения составляет 15 нг/мл. Метод применен для определения ЛАС в речной воде (*совместно с Университетом г. Кордоба, Испания*). Разработан поляризационный флуоресцентный иммунный метод определения ЛАС с использованием поликлональных антисывороток. Предел обнаружения составил 0,5 мг/л, что соответствует ПДК ЛАС в природных водах.

Совместно с ООО «Люмтек» выполнен Государственный контракт по теме: «Разработка высокочувствительных биолюминесцентных тестеров нового поколения для экспресс-контроля микробных загрязнений в медицине, сельском хозяйстве, различных отраслях промышленности». Разработаны биолюминесцентные тест-системы, включающие люминометр и набор реагентов для подготовки образцов и проведения экспресс-контроля микробных загрязнений в пищевой промышленности. Оптимизированы методы определения микробных загрязнений поверхности. В результате

этих работ предложены две методики биолюминесцентного определения высоких и низких уровней загрязнения поверхности. Методика успешно апробирована на одном из подмосковных предприятий по переработке молока.

Институт биохимии РАН. Для разработки методов иммунохроматографического экспресс-определения биологически активных соединений изучены иммунохимические взаимодействия в системах с использованием наночастиц коллоидного золота со средним диаметром от 5 до 30 нм и мембран с диаметром пор от 5 до 15 мкм. Предложены алгоритмы видеоцифрового анализа для количественной характеристики связывания иммунореагентов. На основании установленных закономерностей ведется разработка иммунохроматографических систем определения различных антигенов. *Совместно с НИИ вакцин и сывороток им. И.И. Мечникова* разработана иммунохроматографическая система определения дифтерийного токсина / анатоксина. Метод позволяет выявлять антиген в биопробах в концентрациях от 4 до 200 нг/мл, что соответствует требованиям медицинской диагностики. Время анализа составляет 10 мин., что на два порядка превосходит время для традиционно используемых в клинических лабораториях микробиологических методов. *Совместно с кафедрой вирусологии МГУ* разрабатываются системы иммунохроматографического экспрессного определения растительных вирусов. В рамках совместного проекта с *кафедрой аналитической и судебно-медицинской токсикологии Московской медицинской академии им. И.М. Сеченова* разработаны иммуноферментные системы определения наркотических веществ с использованием моно- и поликлональные антител. *Совместно с кафедрой химической энзимологии МГУ* показана возможность применения анионной пероксидазы сои как альтернативного маркера для иммуноферментных аналитических систем. Разработана тест-система для иммуноферментного определения до 0,4 нг/мл сульфаметоксипиридазина, одного из широко применяемых бактериостатиков группы сульфамидов.

Казанский ГУ. Разработаны способы полимеризации фенотиазиновых красителей на печатных графитовых и стеклоуглеродных электродах для создания биосенсоров на основе пероксидазы и нуклеиновых кислот. Показана возможность селективного и высокочувствительного определения лекарственных препаратов антрациклинового, сульфаниламидного и фенотиазинового ряда по их влиянию на пероксидазную индикаторную реакцию окисления гетерогенных медиаторов электронного переноса и заряд ионных комплексов ДНК – полианилин и ДНК-поли(фенотиазины). Разработан новый способ регистрации взаимодействий ДНК со специфически связывающимися белками с помощью потенциометрического сенсора, контролирующего скорость процессов ионного переноса на границе электрод – раствор. Потенциометрический ДНК-

сенсор был успешно апробирован при анализе сывороток крови больных рядом аутоиммунных заболеваний. Аналогичный способ регистрации сигнала был также использован для количественной характеристики взаимодействия аптамер – тромбин в интервале концентраций 10^{-12} – 10^{-6} М. Установлена корреляция сигнала потенциометрического аптамерного сенсора и результатов измерения связывания аптамера и тромбина с помощью микрокварцевого резонатора (пьезосенсор с иммобилизованным аптамером в стационарном режиме измерения сигнала). Определены условия измерения сигнала, вклад неспецифической сорбции реагентов и влияние времени контакта на величину сигнала и его чувствительность к определяемым белкам.

Разработаны три типа амперометрических биосенсоров на основе иммобилизованной моноаминоксидазы (МАО) для определения субстратов (биогенных аминов) и ингибиторов этого фермента (лекарственных препаратов, относящихся к классу антидепрессантов). В роли электрохимически активной детектирующей системы применяли фермент-субстратную систему МАО типа А – дофамин. В качестве физического преобразователя использовали стеклоуглеродный (биосенсоры 1 типа), стационарный ртутно-пленочный электрод (биосенсоры 2 типа) и платиновые screen-printed электроды (биосенсоры 3 типа). Предложен новый способ иммобилизации МАО на поверхности печатного электрода. Установлено, что в качестве ингибиторов МАО может выступать достаточно широкий круг антидепрессантов. Аналитические возможности предлагаемых биосенсоров рассмотрены на примере определения пиразидола (1 мкМ – 0,1 мМ), петилила (10 нМ – 0,1 мМ) и флуоксетина (1 нМ – 0,1 мМ), как представителей разного типа антидепрессантов (тетра-, три- и дициклические, соответственно). Разработаны методики определения пиразидола и флуоксетина в лекарственных таблетках.

Для повышения селективности определений индивидуальных лекарственных соединений предложен вариант иммунохимического определения антидепрессантов, включающий стадию твердофазной экстракции, отличающийся высокой чувствительностью и селективностью. На примере антидепрессанта петилила предложен вариант комбинированного иммунохимического определения индивидуальных лекарственных соединений, включающий стадию иммуноэкстракции определяемого соединения с помощью иммобилизованных антител и амперометрического моноаминоксидазного биосенсора. Разработан способ иммобилизации антител против исследуемых трициклических антидепрессантов на промышленно изготавливаемых мембранах из нитрата целлюлозы. Разработана методика определения петилила в биологических жидкостях, в частности в сыворотке крови с помощью иммобилизованных

антител против пептида и моноаминоксидазных биосенсоров. Показано, что для практического определения антидепрессантов возможно использование всех трех типов разработанных амперометрических МАО-биосенсоров. Даны рекомендации по использованию разработанных биосенсоров для определения антидепрессантов в виде лекарственных препаратов и в биологических жидкостях.

Казанский ГТУ. В целях разработки проточных методов определения биологически активных веществ установлены аналитические характеристики пассивных химических дозиметров для длительной экспозиции токсичных аминсоединений в воздушной среде.

Липецкий ГТУ. Исследованы способы иммобилизации биорецепторных молекул белковой и небелковой природы на поверхности электродов пьезокварцевых иммуносенсоров для определения сульфопрепаратов, нонилфенола, ацетохлора и бактерий.

Обоснован новый способ формирования биослоя на металлической поверхности электродов сенсоров, обеспечивающий направленную ориентацию нативных молекул О-антигенов грамотрицательных бактерий и конформационную доступность антигенных детерминант при взаимодействии с антителами. Изучены закономерности обратимой иммунохимической реакции гаптен-белковый конъюгат-антитело, липополисахарид-антитело на поверхности электродов; установлено влияние природы и концентрации иммунореагентов (липополисахариды различных сероваров, гомологичные и гетерологичные антитела), состава и рН буферных растворов, температуры и режимов проточно-инжекционного анализа на полноту протекания прямой и обратной иммунохимической реакции. Разработаны новые высокочувствительные и селективные способы проточно-инжекционного определения нонилфенола (1–20 нг/мл) в сточных водах, сульфаметоксазола (1–50 нг/мл), стрептоцида (1–30 нг/мл), сульфаметозина (2–25 нг/мл) и сульфаметозин гемисукцината (5–35 нг/мл) в объектах окружающей среды, пищевых продуктах и фармацевтических препаратах; способ определения остаточных количеств ацетохлора, включающий предварительное концентрирование гербицида методом микроэкстракции, в почве, яблочном соке и молоке (предел обнаружения 0,002 нг/мл). Предложен пьезокварцевый иммуносенсор для определения низких концентраций антител к бактериям серовара O:3 в сыворотках крови (3–110 мкг/мл) для ранней диагностики инфекционного заболевания – иерсиниоза.

Лаборатории фармакологии ИФАН РАН и экобиокатализа Химического факультета МГУ. Предложены методы оценки активности эстераз на основе

холиноксидазного и тирозиназного биосенсоров, изготовленных по методу электростатической самоорганизации полиэлектролитов. Подобран состав, конструкции и условия формирования наноструктурированных пленок полиэлектролитов, изготавливаемых по технологии LBL, с включенными в них окислительно-восстановительными ферментами (холиноксидазой и тирозиназой). Изучена кинетика фермент-субстратного взаимодействия эстераз с субстратами различной природы (эфирами холина, фенольными субстратами, этиловыми эфирами и др.). В опытах *in vitro* охарактеризован эстеразный профиль модельных рядов фосфорорганических соединений: гомологичного ряда О-фосфорилированных оксимов $(RO)_2P(O)ON=CClCH_3$, а также трех диэтилфосфатов, отличающихся структурой уходящей группы: $(EtO)_2P(O)ON=CClX$. Определены бимолекулярные константы ингибирования, характеризующие взаимодействие соединений с ферментами-мишенями (АХЭ, НТЭ) и неспецифическими эстеразами (БХЭ, КЭ) и проведен количественный анализ связи структура-активность и структура-селективность, что позволило выбрать соединения с различным эстеразным профилем для исследования на животных.

ИБФРМ РАН. Показана возможность определения микроорганизмов с помощью электрооптического анализа клеточных суспензий. Исследованы электрофизические свойства микробных клеток при действии антибиотиков, а также изменения электрофизических свойств микроорганизмов при фаговой инфекции.

Тест-методы

В ИОНХ РАН на основе синтеза и ковалентной иммобилизации на бумагу-основу новых хромогенных реагентов и их комплексов с металлами разработаны экспресс-тесты для обнаружения редокс-соединений – сульфидов, гептила, пероксида водорода.

На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ разработаны тест-методы определения микроколичеств алюминия с использованием меланж-ксерогелей, модифицированных хромазуолом S или сульфохромом. Подобраны условия проведения реакции на твердой поверхности сорбента, изучено мешающее влияние посторонних компонентов.

В РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина на кафедре общей и неорганической химии решается задача разработки тест-методов определения тяжелых металлов в органических средах с целью оперативного мониторинга окружающей среды. В частности, необходимость таких методов обусловлена жесткими требованиями к содержанию металлов в автомобильных бензинах (по свинцу – 5 мг/л, по железу-5 мг/л,

по марганцу –18 мг/л). Синтезированы эффективные модифицированные сорбенты для экспресс-определения свинца и железа в углеводородных средах. Изучены состояние и формы нахождения железа и свинца в модельных и реальных углеводородных системах, а также сорбция металлов из модельных и реальных углеводородных дисперсных систем на модифицированных сорбентах в динамических условиях и определены факторы, оказывающие влияние на эффективность сорбции. Установлено, что при контакте металлсодержащих объектов с поверхностью сорбентов образуются комплексные соединения, идентичные продуктам взаимодействия в водной среде ионов железа и свинца с теми же аналитическими реагентами. Получен патент на способ определения свинца в бензине.

В МГАТХ им. М.В. Ломоносова на кафедре стандартизации и сертификации разработан тест-метод определения осмия на твердом носителе, в основу которого положена каталитическая реакция совместного окисления арсенита и нейтрального красного броматом в присутствии осмия в качестве катализатора. Метод может быть осуществлен в визуальном варианте с использованием шкалы цветности и рефрактометра. Время анализа - 30 с. Проведено метрологическое исследование для аттестации метода.

РХТУ им. Д.И. Менделеева. Исследовано взаимодействие азо- и diaзосоединений, электростатически иммобилизованных к желатиновым отвержденным гелям, с ароматическими сульфонатами. Аналитические реакции образования азокрасителей на желатиновых гелях использованы для изготовления необратимых чувствительных элементов, пригодных для определения нитритов в растворах.

ГЕОХИ РАН. Разработаны тест-методы определения тяжелых и платиновых металлов в объектах окружающей среды с использованием иммобилизованных на матрицах органических реагентов с последующей регистрацией аналитического сигнала методом спектроскопии диффузного отражения. Разработан высокочувствительный сорбционно-спектроскопический метод определения Th(IV) и U(VI) при совместном присутствии на твердой фазе волокнистого анионообменного материала с арсеназо М и арсеназо III. В качестве твердой фазы использовано полиакрилонитрильное волокно, наполненное анионообменниками АН-31, АНКБ-50 или ЭДЭ-10п. На ПАНВ-ЭДЭ-10п с иммобилизованным арсеназо III. Предел обнаружения тория в 2-10 М HCl составляет 0,002 мкг/мл, в 10 М HCl допустимо присутствие 2-кратных количеств урана. Чувствительность определения урана в 2-7 М HCl составила 0,005 мкг/мл. Время анализа 5-6 проб на Th и U не превышает 20 мин. Разработан метод определения лантана в присутствии U(VI) и Th(IV) на твердой фазе реагентом арсеназо М с пределом

обнаружения 0,02 мкг/мл. Изучено комплексообразование Pt(II), Pt(III) и Pt(IV) с гетероциклическими соединениями на основе роданина и тиопропиороданина с целью разработки прямых и экспрессных методов определения платины в форме различных ацидокомплексов. Установлено, что в зависимости от природы неорганического лиганда и степени окисления центрального атома в исходных комплексах платины различны условия протекания, кинетика, чувствительность и избирательность цветных реакций с органическими реагентами. Реакции хлоридного комплекса Pt(IV) сильно ускоряются в присутствии восстановителей, в то же время влияние последних на реакции сульфата и фосфата платины незначительно. Наибольшая чувствительность и кинетическая активность отмечена для фосфатного, сульфатного комплекса Pt(III) и хлоридного комплекса Pt(II). На основании спектрофотометрических данных сделано предположение о структуре образующихся комплексов.

Кубанский ГУ. Предложена кинетическая реакция определения меди в диапазоне $1 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-7}$ М, основанная на каталитическом восстановлении фосфорномолибденовой кислоты тиомочевинной в присутствии меди (II). Определены порядки реакции по реагирующим веществам, константы скорости каталитической и некаталитической реакций и минимально определяемая концентрация меди. Разработана методика тест-определения меди (II) на твердом носителе. Реакцию пероксидного окисления индигокармина предложено использовать для каталитического тест-определения марганца в природных водах. Подобраны условия проведения реакции, установлен диапазон линейности градуировочного графика, изучено влияние посторонних веществ на скорость индикаторной реакции. Разработана методика каталитического тест-определения кобальта, основанная на каталитической реакции пероксидного окисления ализаринового красного С на бумаге.

ИНХ СО РАН. Разработана простая экспрессная методика определения суммарного содержания арсенат- и арсенит-ионов в пробах природных и техногенных вод в диапазоне концентраций 20–150 мкг/л с применением биосенсора на основе *E.coli* и X-gal в качестве субстрата. Отсутствие влияния на аналитический сигнал макроанионов природных вод (карбонат-, сульфат- и хлорид-ионов) позволило сконструировать тест-систему для полуколичественного определения неорганических соединений мышьяка в водах различной природы.

Институт монокристаллов НАНУ. Предложены селективные капельные методики для быстрой идентификации транквилизаторов – фенотиазинов и барбитуратов (в присутствии других лекарственных препаратов). В первом случае использовано

каталитическое действие фенотиазинов на реакцию окисления *n*-фенетидина в среде сульфосалициловой кислоты ванадатом натрия с образованием интенсивно окрашенного иминоквинона. Барбитураты предложено обнаруживать по ускорению в их присутствии реакции разрушения окрашенного комплекса Cu(II) с дифенилкарбазоном.

Изучены условия экспрессного тест-обнаружения и полуколичественного определения в поверхностных водах перхлоратов с их предварительным сорбционным концентрированием на пенополиуретане в виде ионного ассоциата с катионным красителем – тионином (перхлораты токсичны и являются компонентами ракетного топлива).

На примерах обнаружения и полуколичественного тест-определения в воде ионов Mn(II) (по катализируемой этими ионами реакции окисления периодатами малахитового зелёного на поверхности нейлоновой плёнки в присутствии фонового красителя – родамина 6Ж), а также Fe(II, III) (по реакции образования на пенополиуретане окрашенного комплекса Fe(II) с бетафенантролином) изучены условия разрушения растворимых органических веществ (гуминовых кислот), присутствующих в поверхностных водах, которые маскируют определяемые ионы и приводят к получению заниженных результатов их определения.

Электрохимический анализ

Потенциометрия (в том числе ионометрия)

МГУ. Ионные жидкости на основе катионов имидазолия и нитрат-иона - $(C_8H_{17})(C_{12}H_{25})Im NO_3$ и $(C_{16}H_{33})Im NO_3$ – использованы для разработки нитрат-селективного электрода с ПВХ мембраной, пластифицированной *o*-НФОЭ. Полученные электроды отличаются хорошими эксплуатационными характеристиками: низким пределом обнаружения, малым временем отклика, высокой селективностью.

Печатные электроды фирмы «Элком» одноэлектродной конфигурации с рабочей поверхностью, модифицированной мембранной композицией состава - дифенилдодецилэтилфосфония бис-трифлилимид (ионная жидкость) : ПВХ = 2 : 1 использованы в методе прямой потенциометрии для определения ионогенных ПАВ – цетилпиридиния и додецилсульфата. Показано, что полученные твердотельные миниатюрные датчики позволяют работать с малыми объемами проб, характеризуются высокой чувствительностью, селективностью и воспроизводимостью аналитического сигнала.

Полидентатные макроциклические основания Шиффа использованы в качестве активных компонентов мембран ИСЭ, обратимых к салицилат-иону. Электрод обладает теоретическим откликом и высокой селективностью. Новые макроциклические лиганды на основе каликс[4]ареновых трубок использованы в мембране ИСЭ на катионы щелочных металлов. Установлена селективность к иону рубидия в присутствии калия и натрия. Наибольший потенциометрический отклик демонстрируют мембраны на основе макроциклов, содержащих адамантильные заместители при содержании электроактивного компонента 4% масс.

Казанский ГУ, кафедра АХ. Внимание было сконцентрировано на электродах-сенсорах, механизму их отклика на различные аналиты, преимущественно с амперометрическим сигналом. Для селективного и чувствительного определения серебра и ряда других переходных металлов предложены модифицированные электроды, покрытые проводящими полимерами на основе полианилина и производными каликс[4]арена и тиакаликсарена, содержащими пиридиновые и гидразидные фрагменты. Установлена зависимость показателей селективности и чувствительности сенсоров от конформации каликсарена и строения заместителей нижнего обода. Предложены методики высокочувствительного определения серебра на уровне $n(10^{-9}-10^{-7})$ М с продолжительностью анализа менее 2 мин. Разработаны способы маскирования, позволившие исключить мешающее влияние ионов железа и ртути, а также органических кислот, образующих комплексы с металлами. Потенциометрический сенсор был апробирован для определения серебра в ряде лекарственных препаратов - производных сульфаниламидов.

РХТУ им. Д.И.Менделеева. На феноменологическом уровне давно и хорошо было известно соответствие между экстракционными и ионометрическими системами, но причина этого оставалась неясной. В рамках исследования композиционных ионочувствительных мембран и в результате анализа собственных и литературных данных по образованию потенциала на границе раздела между двумя несмешивающимися растворами электролитов сформулировано предположение, что реакция потенциалообразования обусловлена распределением заряженных частиц между двойными электрическими слоями со стороны водной и мембранных фаз. Эта реакция определяется теми же закономерностями, что и реакция распределения соответствующих соединений между объемными экстракционными фазами, что и объясняет наблюдаемое подобие систем. Из этого, в частности, следует, что предел обнаружения заряженных аналитов потенциометрическими и вольтамперометрическими методами, основанными на реакциях распределения между двумя растворами электролитов, определяется

потенциалами распределения. Это следствие можно проверить экспериментально и для этого был поставлен специальный эксперимент по определению потенциалов распределения ряда неорганических анионов и анионов карбоновых кислот между растворами электролитов в о-нитрофенилоктиловом эфире и водными растворами. Действительно, предел обнаружения анионов коррелирует с потенциалами переноса и гидрофобностью анионов, например, наиболее чувствителен электрод к перхлорат- иону, энергия переноса которого минимальна. Это открывает возможность *априори* оценивать чувствительность и селективность органических ионоселективных потенциометрических электродов, используя инкременты фрагментов молекул по Ханчу.

Саратовский ГУ, кафедра АХ и ХЭ Установлены закономерности влияния природы органических ионообменников на электроаналитические свойства потенциометрических сенсоров, чувствительных к β-лактамным и аминогликозидным антибиотикам. Показано, что близость физико-химических характеристик этих сенсоров обуславливает идентичность электродных, транспортных, селективных свойств мембран и позволяет прогнозировать создание сенсоров для индивидуального или группового определения антибиотиков. Оценены транспортные характеристики мембран (скорость переноса, проницаемость, поток ионов) при варьировании природы и концентрации органических ионообменников в фазе мембраны, природы и концентрации внешних растворов в условиях диффузионного массопереноса и постоянного тока. Из величин кажущихся констант диссоциации следует, что электродно-активные компоненты находятся в фазе мембраны в диссоциированном состоянии, основными переносчиками заряда являются ионы антибиотиков.

Уральский ГУ. Получены и рентгенографически аттестованы кадмийсодержащие ниобаты стронция, на основе которых созданы пленочные кадмийселективные электроды. Показано, что удовлетворительными и воспроизводимыми электрохимическими характеристиками обладает электрод с мембраной на основе твердого раствора $(\text{Sr}_{0,4}\text{Cd}_{0,6})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ со структурой слоистого перовскита. Сконструированы пленочные свинецселективные электроды с твердым контактом с мембранами на основе ниобатов свинца, ниобатов бария-свинца. Проведена аттестация новых ИСЭ и установлены: рабочая область рН 2,0 – 4,5; концентрационный интервал линейности основной электродной функции 10^{-4} – 10^{-1} моль/л ионов свинца в растворе; время отклика 6 – 10 минут; характер электродной функции. Электроды на основе мембран, содержащих тройные ниобаты со структурой перовскита, испытаны и рекомендованы к использованию в методе прямой

потенциометрии и потенциометрического титрования для определения ионов свинца в растворах различной природы.

Вольтамперометрия

МГУ. Показано, что печатные электроды трехэлектродной конфигурации, сочетающие в одной плоскости индикаторный, вспомогательный электрод и электрод сравнения, с индикаторной поверхностью, модифицированной пастой, содержащей графитовый порошок и ионные жидкости (ИЖ) с катионом имидазолия, позволяют проводить вольтамперометрическое определение малых содержаний катехоламинов – норадреналина, дофамина, добутамина. Предварительное накопление деполяризатора при нулевом потенциале за счет экстракции катехоламинов в ИЖ существенно увеличивает аналитический сигнал и снижает предел обнаружения.

Система автоматической замены растворов без размыкания электрохимической цепи применена для расширения возможностей анодной инверсионной вольтамперометрии при определении элементов с близкими потенциалами пиков. Предложен способ определения Sn(IV) и Pb(II) при их совместном присутствии, основанный на проведении электроконцентрирования определяемых компонентов.

Предложены подходы к многоэлементному вольтамперометрическому инверсионному анализу, основанные на измерении аналитических сигналов, например, ионов марганца(II), цинка(II), кадмия(II), свинца(II), меди(II) в поверхностных (озерных, речных), питьевых и очищенных сточных водах из одной пробы при использовании одного и того же фоновго электролита (но с разными pH) и оптимальных параметров вольтамперометрического цикла. Альтернативный способ организации вольтамперометрического эксперимента при определении большего числа компонентов основан на формировании нескольких вольтамперометрических циклов с использованием различных типов и параметров стадий, разверток потенциала и др. Результаты анализа многокомпонентной смеси ионов Mn, Zn, Cd, Pb, Cu, Bi, Co, Ni в одной пробе на модифицированных электродах из углеродных материалов подтверждают перспективность использования указанных подходов. Показана возможность определения микропримесей никеля(II), кобальта(II) и железа(III) в реальных пробах пищевых продуктов и продовольственного сырья. Нижняя граница определяемых содержаний никеля(II) и кобальта(II) составляет 30 мкг/л, для железа(III) - 50 мкг/л. .

Изучены процессы формирования ртутного микрокапельного покрытия на дисковых углеситалловых, стеклоуглеродных и графитовых электродах с различной геометрической

площадью поверхности. Полученные данные использованы при определении кадмия(II), свинца(II) и меди(II) в пробах мясных продуктов и хлебобулочных изделий после автоклавной пробоподготовки.

Казанский ГУ, кафедра АХ. Оценена электрокаталитическая активность химически модифицированных электродов (ХМЭ) на основе гексацианоферратов (ГЦФ) металлов при электроокислении углеводов – сорбита, маннита, глюкозы, мальтозы, сахарозы. Установлено, что углеводы окисляются только в щелочной среде на электроде из стеклоглерода (СУ), покрытом электроосажденной пленкой ГЦФ никеля. Электрокаталитическое окисление на ХМЭ включает образование каталитически активных оксо- и гидроксо-частиц Ni (III), которые окисляют углеводы. Электрокаталитический эффект на ХМЭ по сравнению с немодифицированным электродом проявляется в уменьшении перенапряжения и увеличении тока окисления этих соединений. Максимальный каталитический эффект наблюдается при окислении глюкозы. Сопоставление каталитической активности ГЦФ никеля с электроосажденными на СУ кристаллитами никеля свидетельствует о том, что оксо- и гидроксо-частицы никеля, полученные из гексацианометаллата (ГЦМ), обладают большей каталитической активностью, чем частицы из металлического осадка. Предложен способ совместного вольтамперометрического определения глюкозы и инсулина с помощью модифицированных электродов-сенсоров. Комбинация двух ХМЭ открывает перспективу для определения отношения глюкоза/инсулин, необходимого для лечения больных диабетом. Определение глюкозы проводили с помощью ХМЭ с пленкой ГЦФ никеля, а инсулина – на электроде с пленкой гексацианорутената рутения. Исследовано взаимное влияние этих соединений на аналитический сигнал, регистрируемый на ХМЭ в интервалах концентраций, характерных для биологических жидкостей (крови, плазмы и сыворотки). Следует отметить, что концентрации глюкозы и инсулина в крови находятся на разном уровне: интервал концентраций для глюкозы составляет 2-14 мМ, а для инсулина – 0.1 – 1.0 мкМ. Тем не менее установлено отсутствие перекрестной активности медиаторов в определяемом интервале концентраций для каждого соединения. Использование ХМЭ с ГЦМ позволяет проводить одновременное определение глюкозы и инсулина из одной пробы.

Получены данные по электрохимическому окислению допамина (ДА) на композитном электроде из стеклоглерода (СУ) с электроосажденным иридием, покрытым нафтионовой пленкой. Предварительно определены условия электроосаждения металла, получения НФ-пленки и накопления в ней субстрата. Установлено, что использование композитного пленочного электрода позволяет повысить чувствительность определения допамина за

счет сочетания электрокаталитических свойств осадка иридия и ионообменных свойств нафiona. Разработана методика вольтамперометрического определения допамина на композитном пленочном электроде. По сравнению с электродом, модифицированным осадком иридия, использование композитного пленочного электрода позволяет увеличить диапазон определяемых концентраций и понизить предел обнаружения ДА на два порядка. Линейная зависимость величины тока окисления допамина от концентрации аналита наблюдается в интервале от 1×10^{-8} М до 1×10^{-3} М.

Рассмотрено влияние размера осажденных на поверхности различных электродов частиц платиновых металлов на их каталитические свойства. Сопоставлена каталитическая активность палладия, осажденного на поверхности графитового электрода или ХМЭ с нафионовой пленкой, при электроокислении щавелевой кислоты. Ранее было установлено, что максимальный каталитический эффект в этой реакции наблюдается при формировании равномерной мелкодисперсной структуры микро- и наноразмерных частиц палладия на поверхности графитового электрода. При электроосаждении палладия в этих же условиях на нафионовую пленку, нанесенную на поверхность электрода, каталитическая активность металла растет, что, вероятно, связано с уменьшением размера частиц металла. Для подтверждения этого предположения изучена морфология поверхности модифицированных электродов методом атомно-силовой микроскопии. Установлено, что на электроде с нафионовой пленкой формируются изолированные частицы палладия меньших размеров, чем на графитовой подложке, при этом размер частиц металла уменьшается от 200 до 60 нм по диаметру и от 80 до 40 нм по высоте.

Установлено, что производные изохинолина (папаверин и дротаверин) окисляются на графитовом электроде на фоне 0,1 М серной кислоты. При этом на вольтамперограммах наблюдаются волны окисления при потенциалах 1,1 В для папаверина и 1,05, и 1,28 В в случае дротаверина. Найдены нижние границы определяемых содержаний и диапазоны линейной зависимости тока окисления от концентрации папаверина и дротаверина. Проведено определение микрограммовых количеств папаверина и дротаверина в модельных растворах. Величина s_r составила 0,01-0,04. Предложен способ прямого определения папаверина и дротаверина в лекарственных формах.

Разработаны способы полимеризации фенотиазиновых красителей на печатных графитовых и стеклоуглеродных электродах для создания биосенсоров на основе пероксидазы и нуклеиновых кислот. Показана возможность селективного и высокочувствительного определения лекарственных препаратов антрациклинового, сульфаниламидного и фенотиазинового ряда по их влиянию на пероксидазную

индикаторную реакцию окисления гетерогенных медиаторов электронного переноса и заряд ионных комплексов ДНК – полианилин и ДНК-поли(фенотиазины).

Томский ПУ, кафедра ФАХ. Изучено электрохимическое поведение перренат-ионов на углесодержащих электродах в кислых электролитах. Показано, что в азотнокислых растворах при электрохимическом восстановлении перренат-ионов образуется диоксид рения. Как в анодном, так и в катодном процессе лимитирующей стадией процесса является доставка вещества к реагирующей поверхности. Показано, что электрохимическое восстановление перренат-ионов приводит к образованию диоксида рения в двух фазовых формах. При электрохимическом окислении осадка наблюдаются два анодных пика, соответствующих электроокислению фазового и адсорбционного диоксида рения. Для количественного определения рения методом ИВ рекомендуется использовать величину суммарной площади под анодными пиками. Целесообразность именно такого способа показана методом «введено-найдено» и путем сравнения результатов анализа с содержанием рения в стандартных образцах.

СПбГУ, кафедра АХ. Предложен и теоретически и экспериментально обоснован безэталонный комбинированный инверсионно-вольтамперметрический-кулонометрический метод анализа. Разработаны методики безэталонного определения меди, кадмия, цинка, свинца и ртути в водных растворах.

Архангельский ГТУ, кафедра теоретической и прикладной химии . Исследовано поведение фенольных соединений гваяцильного ряда, родственных лигнину, в процессах анодного окисления на вращающемся дисковом электроде. Изучено влияние материала электрода, скорости развертки потенциала, скорости вращения электрода, состава растворителя и рН на обратимость электрохимической реакции, величины потенциалов полуволны и предельного диффузионного тока. Предложены условия определения производных гваякола в природных и сточных водах.

Институт монокристаллов» НАНУ. Показано, что введение комплексона III позволяет устранить взаимные влияния Tl(I) и Eu(III), а также влияние Pb(II) на пик Tl(I) и Zn(II) на пик Eu(III) при совместном определении европия и таллия методом переменноточковой вольтамперометрии со стационарным ртутным электродом клапанного типа (в частности, при определении европия и таллия в перспективных сцинтилляционных монокристаллах CsI:{Tl, Eu, Na}). Изучена возможность вольтамперметрического определения свинца в широком диапазоне его концентраций на фоне растворов дигидрофосфата калия.

ИНХ СО РАН. Предложена серия химических реакций (комплексобразование, осаждение, окислительно-восстановительные реакции), которые могут быть использованы для определения катионов, анионов и различных веществ методом вольтамперометрического, том числе инверсионно-вольтамперометрического титрования. Для реакций комплексобразования и осаждения по типу $A + B \rightarrow AB\downarrow$, где B – определяемое вещество, предложены уравнения, которые позволяют получить конечный результат по трем и двум точкам титрования. Поскольку в формулы расчета входят концентрации разных компонентов реакции (B - в первом случае и A – во втором), предложенные методы могут быть использованы как альтернативные для определения правильности получаемых результатов. Предлагаемый способ и расчетные формулы апробированы при определении тиолов в биологических жидкостях с использованием реакции образования меркаптида серебра с органическими тиолами и сульфид-ионов в водах с использованием реакции осаждения последних солями кадмия и серебра методом инверсионно-вольтамперометрического и вольтамперометрического титрования, соответственно.

Кубанский ГУ. Изучено электрохимическое поведение 2-меркаптобензимидазола (МБИА) на поверхности стеклоуглеродного электрода (СУЭ) и на поверхности СУЭ, модифицированного ионами ртути. В отсутствие ртути протекают два параллельных процесса окисления органического соединения: пик тока на анодной вольтамперной кривой при потенциале 0,75 В обусловлен превращением меркаптогруппы в дисульфидную, а при потенциале 1,0 В, по-видимому, происходит электрохимическое окисление реагента с выделением серы. Процесс носит необратимый характер. В оптимальных условиях получена линейная зависимость величины тока пиков от концентрации МБИА в диапазоне от 0,032 до 1,5 мМ. Известно, что меркаптаны способны адсорбироваться на ртутной пленке и взаимодействовать с ртутью с образованием малорастворимого соединения., поэтому был исследован процесс формирования аналитического сигнала МБИА на поверхности ртутно- СУЭ. Получены катодные вольтамперные кривые с максимумом пика тока при потенциале -0,22 В, который обусловлен восстановлением ртути из малорастворимого меркаптида, образование которого протекает через активированный комплекс. Доказано участие ионов водорода в протекающей электрохимической реакции. Величина пика тока зависит от концентрации МБИА в диапазоне от 0,05 до 5,6 мкМ. Установлено, что 50- кратные количества меди, свинца; 100- кратные железа и 1000-кратные бромиды, йодида и сульфата не влияют на величину сигнала и форму пика.

ИПМ УрО РАН, Удмуртский ГУ. Изучено вольтамперометрическое поведение ионов UO_2^{2+} в диметилсульфоксид- и диметилформамидсодержащих растворах янтарной и аминокислот. Уранил восстанавливается необратимо с участием 1 электрона с образованием сольватных комплексов, содержащих одну молекулу ДМСО(ДФА), при этом предельный ток носит диффузионно-кинетический характер. Найдены условия формирования четких аналитических сигналов урана в указанных системах, позволяющие повысить селективность определения урана в присутствии РЗЭ и других сопутствующих элементов.

Кулонометрия

Казанский ГУ. Изучены реакции производных изохинолина, папаверина и дротаверина с электрогенерированными галогенами в условиях гальваностатической кулонометрии. Реакция протекает только с электрогенерированным хлором. Найдены стехиометрические коэффициенты, разработан кулонометрический способ прямого определения папаверина и дротаверина в лекарственных формах. Величина относительного стандартного отклонения составила 0,01-0,04.

Цистеин и метионин количественно взаимодействуют с электрогенерированными галогенами в условиях гальваностатической кулонометрии. Установлено, что цистеин реагирует со всеми титрантами, метионин только с хлором и бромом. Стехиометрические коэффициенты реакций цистеина с галогенами составили 1:3, 1:3 и 1:1 для хлора, брома и иода, соответственно, для метионина 1:2 для хлора и 1:1 для брома. Кулонометрическое титрование электрогенерированным иодом позволяет селективно определять цистеин в смесях с метионином. Двукратные количества метионина не мешают определению. Разработан способ прямого кулонометрического определения метионина в таблетках. Величина s_r составила 0,03-0,05.

Разработан способ количественного определения нитрозолина в субстанции и лекарственных формах с величиной s_r 0,01-0,03 по реакции с электрогенерированными хлором и бромом. Стехиометрические коэффициенты реакций составляют 1:1,5 и 1:1 соответственно. Найдены стехиометрические коэффициенты реакций папаина с электрогенерированными галогенами, которые составили 1:4,5 и 1:2,5 для хлора и брома, соответственно. На основе полученных данных рассмотрены возможные схемы реакций и разработан способ определения папаина.

В условиях гальваностатической кулонометрии гидразиды карбоновых кислот (фосфорилацетогидразиды, гидразиды бензойных кислот, гидразиды изоникотиновой кислоты) реагируют с галогенами. Найдены стехиометрические коэффициенты.

Предложены электрогенерированные кулонометрические титранты - галогены и найдены условия определения фармпрепаратов – фтивазида, изониазида и фосеназида, рекомендованного для клинической практики в качестве транквилизатора и антиалкогольного средства, $S_r < 0,05$.

Установлено, что 4-третбутилфеноксильный фрагмент, содержащийся в ацилгидразонах, не взаимодействует с электрогенерированными галогенами, как и дифенилфосфорилметильная группа в ряду фосфорилацетогидразидов.

Резюме. Как и в предыдущий период, не все организации предоставили материалы. Можно выделить несколько направлений исследований и разработок, которые относятся к наиболее значимым, имеющим интерес в мировой науке. Все они связаны в основном с использованием новых материалов для изготовления сенсоров, датчиков со специфическим откликом на аналит (субстрат), в том числе в планарном (печатном) исполнении:

- новые потенциометрические мембранные сенсоры на основе твердых растворов, ионных жидкостей, макроциклов-лигандов, каликсаренов и органических ионообменников;

- новые амперометрические сенсоры на основе графитовых электродов с модифицированной поверхностью с применением в качестве модификатора металлов (включая ртуть), оксидов и комплексов металлов, полимерных пленок (в том числе за счет электрополимеризации *in situ*); модификация позволяет получить селективный и чувствительный отклик на субстрат (аналит) либо за счет электрокатализа, либо за счет концентрирования в полости или пленке модификатора.

Основное применение этих электродов-сенсоров - органический анализ, что так же соответствует современным тенденциям в области ЭМА.

К оригинальным работам следует отнести исследования в области кулонометрии для органического (фармацевтического) анализа, сочетание ее с ИВА как безэталонового способа определения металлов.

Химические сенсоры

В 2006-2007 г.г. продолжались исследования в области химических сенсоров по традиционным научным направлениям, связанных с созданием и исследованием отдельных селективных сенсоров с мембранами различной природы и слабоселективных сенсоров для применения в анализаторах типа «электронный нос» и «электронный язык». Среди работ, выполненных в указанных направлениях, можно назвать следующие.

СПбГУ, кафедра радиохимии. Разрабатывается новый подход к созданию сенсоров и сенсорных систем для определения редкоземельных элементов (РЗЭ) в реальных растворах, например, в растворах цикла переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ). В качестве активных компонентов полимерной сенсорной мембраны использованы вещества и смеси, применяемые в жидкостной экстракции для извлечения и разделения РЗЭ. Разработаны сенсоры, обладающие высокой (19-25 мВ/дек) чувствительностью к широкому ряду трехзарядных катионов РЗЭ при pH=2. На основе новых сенсоров создана мультисенсорная система типа «электронный язык», позволяющая проводить одновременный количественный анализ смесей церия, неодима, самария и гадолия (типичные составляющие растворов ОЯТ) с небольшой ошибкой.

Разрабатываются селективные и слабоселективные сенсоры на основе различных металлопорфиринов, четвертичных аммониевых оснований и производных трифторацетилбензойной кислоты с целью их применения в системах «электронный язык» для определения органических кислот: уксусной, щавелевой, молочной, яблочной, янтарной, винной и лимонной в широком интервале концентраций.

Саратовский ГУ, кафедра АХ и ХЭ. Проведена количественная оценка селективности параметров перекрестной чувствительности сенсоров на основе тетрафенилборатных катионных комплексов полиоксиэтилированных нонилфенолов (ПОЭНФ) с ионами бария. Созданы массивы твердоконтактных потенциометрических НПАВ-сенсоров для отдельного определения гомологов ПОЭНФ с числом ОЭ групп (10-100) в четырех-пятикомпонентных модельных смесях при обработке аналитического сигнала методом нейронных сетей.

МГАТХ им.М.В. Ломоносова, кафедра стандартизации и сертификации. Продолжено изучение механизма возникновения отклика газового сенсора резистивного типа. На основании электрофизических измерений, данных ИКС, РФЭС, МСС, ЭСП при разных условиях предложена математическая модель процесса формирования отклика. Скорость процесса может быть охарактеризована как диффузионная кинетика при нестационарном состоянии диффузионного потока вследствие протекания химической реакции. Для электронодонорных газов эта реакция протекает между кислородом атмосферы и определяемым газом, сорбированных на активных центрах газочувствительного вещества, которое играет роль катализатора процесса. Возникающее при этом переходное состояние характеризуется изменившимися электрофизическими свойствами, благодаря изменению которых формируется отклик системы на присутствие определяемого газа с дальнейшим формированием электрического сигнала сенсора.

Показано, что путем выбора и химической модификации газочувствительного вещества может быть изменена чувствительность и селективность сенсоров.

Воронежский ГУ и Воронежский институт МВД России. На примере глицина и глицил-глицина показана возможность проведения определений веществ в водных растворах с применением пьезорезонансного сенсора, погруженного полностью в исследуемую жидкость. Сопоставлены метрологические параметры определений глицина методом капиллярного электрофореза и с применением пьезорезонансного сенсора.

Показана принципиальная возможность использования пьезорезонансного сенсора в проточно-инжекционном режиме в качестве детектора ионов металлов, например K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} . В изученном диапазоне концентраций градуировочные графики имеют линейный характер. Рассчитаны метрологические параметры определений катионов.

Кафедра АХ Воронежского ГУ. Разработана теоретическая модель облегченного транспорта аминокислоты в мембране и в системе диффузный слой/ионообменная мембрана. На основе феноменологического описания переноса в мембране с позиции неравновесной термодинамики и концепции виртуального раствора даны количественные зависимости облегченного переноса от гидродинамического фактора (толщины диффузионных слоев). Получены уравнения для расчета эффективного коэффициента проницаемости и потока вещества как функции транспортных свойств мембраны (константы устойчивости комплекса, концентрации фиксированных заряженных ионов в мембране, коэффициента диффузии переносчика и комплекса) и граничных условий, определяемых значениями локальных концентраций аминокислоты в отдающем и принимающем растворе.

ИНХ СО РАН. Создан электрохимический сенсор для мониторинга биологических жидкостей (крови, ее фракций, мочи) на содержание мочевины. Разработана технология изготовления электрода, который проявляет как электронную, так и ионную проводимость, что позволяет исследовать электрохимические превращения таких органических соединений как мочевины или антибиотики макролидного ряда. Технология включает стадию создания пленочного трансдьюсера на основе композита, состоящего из пасты на основе терморасширенного графита и протон-проводящего полимера Nafion, и стадию иммобилизации на его поверхность наночастиц золота путем электроосаждения в гальваностатическом режиме. Циклические вольтамперные кривые мочевины (фон – $0.2 \text{ M Na}_2\text{HPO}_4$; $C_M = 2 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$) свидетельствуют об обратимом характере окисления

мочевины на поверхности предложенного сенсора и, следовательно, о возможности использования вольтамперных сигналов в качестве аналитических.

Разработана методика определения арсенит-иона с применением бактериальной биосенсорной системы на основе *E.coli* и ортонитропираногалактозида (ОНПГ) в качестве субстрата в природных и техногенных водах в интервале концентраций 0,005 – 0,10 мг/л (погрешность определения 0,70 – 0,18).

Анализ в потоке

СПбГУ, кафедра АХ. Совместно с АОЗТ «Гранит-НЭМП» предложен новый метод анализа в потоке - циклический инъекционный анализ. Теоретически и экспериментально доказаны его преимуществ перед известными аналогами - методами проточно-инжекционного и последовательного инъекционного анализа. Разработана унифицированная аэрогидравлическая схема ЦИА для методик анализа газообразных сред различной сложности и исследована возможность адаптации к условиям ЦИА методик анализа с различными методами детектирования: ионо- и фотометрического.

В ИОНХ РАН принцип генерирования и детектирования свободно-радикальных продуктов восстановления молекулярного кислорода (термодинамически неустойчивых активных форм кислорода) в проточно-инжекционной (ПИ) системе положен в основу разработки методов определения микроколичеств различных физиологически активных веществ. В частности, разработан метод спектрофотометрического определения известного диабетогенного вещества - аллоксана (2,4,5,6-тетраоксипиримидина, 5,6-диоксиурацила или меоксалил-мочевины) в физиологических средах. Первая стадия анализа включает выполнение реакции восстановления аллоксана в присутствии доноров электронов (унитиола, цистеина, глутатиона), протекающей с образованием диалуровой кислоты, в результате автоокисления которой образуются супероксид-радикалы. На второй стадии, то есть на стадии последующего детектирования образующихся радикалов, используется цветная реакция восстановления 2,3,5-трифенилтетразолия до 2,3,5-трифенилфармазана. Разработанный ПИ метод успешно опробован при определении микроколичеств аллоксана в сывороточном альбумине.

Проведены исследования по реализации мониторинга колебательного режима жидкофазных окислительно-восстановительных реакций в ПИ системе с потенциометрическим детектированием на твердом электроде. Показаны возможности использования сложной гомогенной реакции $KSCN - H_2O_2 - CuSO_4 \cdot NaOH$ для количественного определения ряда полифенолов и других природных антиоксидантов.

В МГУ оптимизированы условия сорбционно-хроматографического определения бифенила и некоторых ПАУ при использовании для концентрирования порошкообразных фторопластовых сорбентов и капилляров. Разработаны методики автоматизированного проточного сорбционно-хроматографического определения нафталина, бифенила, аценафтена, антрацена и пирена в водах различных типов с концентрированием на порошковом фторопластовом сорбенте и на внутренних стенках фторопластового капилляра.

Предложена методика определения полифенолов (рутина, кверцетина и дигидрокверцетина) последовательно-инжекционным методом со спектрофотометрическим детектированием, основанная на проведении реакции окислительного сочетания с метилбензотиазолинон-2-гидразоном (МБТГ) в щелочной среде. Новизна методики заключается в улучшении перемешивания зон компонентов в результате быстрого слива части «зоны промежутка», инжектированной последней, при изменении направления потока. В варианте последовательного инъекционного анализа ("лаборатория на клапане") с инъекцией частиц разработан автоматизированный аналитический цикл для определения рутин, кверцетина и дигидрокверцетина, включающий: проведение реакции окислительного сочетания с МБТГ в щелочной среде, формирование микроколонки, сорбцию и твердофазно-спектрофотометрическое детектирование продукта окислительного сочетания.

РХТУ им. Д.И.Менделеева. Исследованы реакции комплексообразования элементного иода с амилопектином и амилозой в проточном режиме со спектрофотометрической регистрацией сигнала. Установлено, что среднегидродинамическая молекулярная масса амилозы и амилопектина составляет 260000 и 430000, а коэффициенты седиментации $3,44 \cdot 10^{-13}$ и $7,15 \cdot 10^{-13}$ с соответственно. Показано, что оптимальная конфигурация проточной системы определяется свойствами растворов полимерных регентов, их вязкостью и различающимся эффектом клатратообразования с иодом. Найдено, что в присутствии иодид-ионов реакция несколько ускоряется и наилучшими свойствами как реагент обладает амилоза, когда градуировочная функция описывается уравнением линейной регрессии. Производительность способа достигает 220 и 140 проб в час при использовании амилозы и амилопектина соответственно. Высокая избирательность аналитической реакции позволяет применять этот метод для прямого определения элементного иода в морской воде и в соли. Предел обнаружения (3s) иода с амилозой достигает 40 нг/мл.

Исследованы реакции диазотирования азиновых красителей – сафранина, нейтрального красного, этакридина и трипафлавина – в проточных условиях, сопровождающиеся образованием достаточно интенсивно окрашенных диазосоединений и отличающиеся высокой – более 100 нм – контрастностью. Образование, устойчивость и оптические свойства последних в растворах подтверждены квантовохимическими расчетами. Кинетическая устойчивость диазосоединений оказывается достаточной для регистрации выходного пика проточно-инжекционным способом. Наилучшим и наиболее чувствительным реагентом оказывается трипафлавин, когда реакция диазотирования в 0,2 М HCl протекает особенно быстро и практически полностью (степень протекания реакции 0,98). Разработан способ определения нитрит-ионов на основе их реакции с трипафлавином. Сочетание *on-line* концентрирования на анионообменнике ЭДЭ-10П и процедуры проведения реакции в момент элюирования в проточной системе позволяет избирательно определять малые концентрации нитритов в водах с пределом обнаружения, рассчитанным по Кайзеру (3s) и по ИЮПАК и равным 2 нг/мл. Разработанный способ использован для контроля содержания нитритов в различных водах. Производительность - 100 проб/ч.

МГАТХ им. М.В. Ломоносова, кафедра стандартизации и сертификации
Разработан каталитический метод определения осмия в непрерывной проточной системе. Выбраны оптимальные условия определения осмия по реакции совместного окисления арсенита и нейтрального красного броматом в присутствии осмия в качестве катализатора. Оценены границы определяемых содержаний и допустимые избытки сопутствующих осмию элементов. Проведено сравнение методов определения осмия в проточно-инжекционной системе и в стационарных условиях. Установлено, что проточно-инжекционный метод уступает по чувствительности стационарному, но ~ в 30 раз превосходит его по производительности. Рассчитаны показатель сходимости, характеристики систематической и случайной составляющей погрешности, показатели повторяемости и прецизионности для контроля правильности результатов. Составлен отчет о метрологической аттестации метода, который будет представлен на метрологическую экспертизу.

Хроматографические методы

Газовая хроматография

Кубанский ГУ. Теоретически обоснована и экспериментально реализована унифицированная газохроматографическая методика определения суммарного

содержания углеводородов, обеспечивающая высокую экспрессность при содержаниях 0,05–1000 мг/дм³ в водных средах. Изучены основные условия и режимы проведения газохроматографического определения углеводородов, такие как неподвижная жидкая фаза, температура и длина хроматографической колонки, природа и скорость газаносителя, объем вкола пробы. Для анализа углеводородов преимущественным составом ниже C₁₀ оптимальными являются значения температуры колонки 95°C и скорости газаносителя 75 мл/мин; составом C₁₀–C₂₀ – 140°C и 70 мл/мин; составом выше C₂₀ – 180°C и 60 мл/мин. Исследованы особенности подготовки водных проб нефтепродуктов к газохроматографическому анализу. Показана необходимость добавления поверхностно-активных веществ к анализируемым пробам нефтепродуктов в воде для создания более однородной эмульсии и, как следствие, получения воспроизводимых результатов определения.

ИОС УрО РАН. Предложен газохроматографический метод одновременного определения нафталина, нафталин-1-сульфокислоты и нафталин-2-сульфокислоты (НСК) в продуктах сульфирования нафталина. Определение НСК проводили в виде их метиловых эфиров, используя в качестве метоксилирующего агента триметилортоформиат. Структуру образующихся метиловых эфиров НСК подтверждали методом хромато-масс-спектрометрии.

Высокоэффективная жидкостная хроматография

МГУ. Совместно с кафедрой энзимологии МГУ синтезирована и изучена хиральная неподвижная фаза на основе силикагеля с ковалентно закрепленным гликопептидным антибиотиком эремомицином для разделения оптических изомеров методами нормально-фазовой и обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. Показана высокая энантиоселективность сорбента при разделении энантиомеров α-аминокислот, α-оксикислот и профенов. Изучены энантиоселективные свойства N-(3,5-динитрофенил)фенилаланинола по отношению к оптически-активным амидам. Предложены условия хроматографического разделения оптических изомеров ряда амидов, определено их соотношение для N-(фенилэтил)-бензилацетамида, N-[1-(1-нафтил)этил]бензилацетамида и N-[1-(4-хлорфенил)этил]бензилацетамида.

Показана возможность послойного нанесения 4,6-ионена, N-(3-сульфо-3-карбоксии)пропионилхитозана и сульфата декстрана на заряженные поверхности силикагелей для создания новых неподвижных фаз для ВЭЖХ. Лучшие хроматографические характери-

стики получены для «полислойного» сорбента на основе сульфосиликагеля «со среднепокрытой» поверхностью. Достигнуто разделение смесей ряда лекарственных препаратов основного характера и некоторых фенилкарбоновых кислот;

Изучено удерживание алифатических замещенных гидразинов и аминов - на сульфокатионообменниках с силикагелевой матрицей – Nucleosil SA и Диасорб-Сульфо. Изучена ионизация азотсодержащих соединений разных классов (аминов, гидразинов, продуктов разложения НДМГ) в условиях ВЭЖХ-МС. Разработан подход к одновременному определению НДМГ и регламентируемых продуктов его разложения (тетраметилтетразена, гидразина, метилгидразина и нитрозодиметиламина) методом ионной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

Оптимизированы условия определения нуклеозидов в водных растворах методом ВЭЖХ/МС и методом проточного анализа с масс-спектрометрическим детектированием

Получены нисходящие градиенты рН внутри анионообменных колонок, заполненных сорбентами En-SiO₂ или Dien-SiO₂ на основе Силохрома С-120 с привитыми группами этилендиамина и диэтилентриамина, с использованием простых однокомпонентных элюентов. Показана возможность разделения аминокислот (лизина и гистидина) или ионов металлов (Mn²⁺, Pb²⁺ и Ni²⁺) с применением техники хроматофокусирования в условиях нисходящих градиентов рН.

Технику индуцирования применили для формирования нисходящих градиентов рН внутри катионообменной колонки, заполненной сорбентом с привитыми карбоксиметильными группами. В качестве элюентов предложено использовать растворы уксусной, лимонной или аминоксаноной кислот с добавками слабых оснований; в качестве индуцирующих растворов NH₃ или CH₃COONa. Наиболее плавные, квазилинейные градиенты рН получены в присутствии сильного электролита в элюенте и индуцирующем растворе.

ГЕОХИ РАН, лаборатория сорбционных методов. Развита фундаментальные теоретические подходы в области описания равновесия и кинетики в процессах адсорбции и ионного обмена, на базе которых предсказаны новые эффекты и разработаны компьютерные программы для адекватного моделирования методов высокоэффективной хроматографии (газовой и ионной). Разработаны математические модели процессов адсорбции и ионного обмена в области Генри, позволяющие на основе небольшого числа эмпирических параметров описывать работу современных хроматографических методов. Развита теоретический подход к описанию межмолекулярных взаимодействий, который позволяет проводить априорный расчет параметров адсорбционного равновесия (энергии,

константы Генри) сложных молекул углеводородов без использования эмпирических данных; предсказан тонкий эффект фазового перехода второго рода при адсорбции молекул с внутренним вращением; созданы и находятся в стадии отладки программы расчета параметров молекул и их удерживания в высокоэффективной газовой хроматографии (газо-адсорбционный и газо-жидкостный варианты) для произвольно заданного температурного режима;

Самарский ГУ. Разработана многоуровневая система хроматографического определения поверхностно - активных веществ в техногенных и природных объектах. Система позволяет идентифицировать сырье и товарные моющие средства, косметические препараты в целом без детальной расшифровки состава, определять источник загрязнения поверхностно - активными веществами объектов окружающей среды (почвы, воды различной природы). Изучено влияние природы и концентрации неорганических модификаторов в водно - органическом элюенте на эффективность элюирования ПАВ с анион - и катионообменного твердофазных сорбентов; концентрации неорганического модификатора (перхлората натрия) в подвижной фазе (ПФ) на эффективность разделения компонентов ПАВ методом обращенно - фазовой (ОФ) ВЭЖХ; бинарных и трехкомпонентных ПФ на селективность разделения компонентов ПАВ методом ОФ ВЭЖХ на колонках с сорбентами разной полярности. На основе предлагаемой многоуровневой системы разработаны и внедрены методики покомпонентного определения ПАВ в смесях различных классов ПАВ; определения методом ОФ ВЭЖХ капролактама в технических смесях; индивидуальных углеводородов в почве.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, кафедра химии совместно с кафедрой химии Электростальского политехнического института (филиал) Московского института стали и сплавов.) Изучены физико-химические свойства, в том числе вязкость, показатель преломления, поверхностное и межфазное натяжение серии бинарных сольвентов и водных растворов сульфата аммония, найдены оптимальные соотношения состава сольвентов для проведения жидкостно-жидкостной экстракции гидрофильных и гидрофобных фенолов. Полученные результаты использованы на стадии пробоподготовки в анализе фенолов, выделенных из строительных материалов и изделий, методом ВЭЖХ.

Совместно с ОАО «НИИ технологий медицинской промышленности» (г. Белгород) Изучено влияние структуры 40 геометрических изомеров природных и синтетических непредельных соединений на их хроматографическое поведение в зависимости от состава элюента и состояния адсорбционного слоя в 36 нормально-фазовых ВЭЖХ системах.

Выявлены факторы, определяющие удерживание 62 ионогенных органических и неорганических веществ в зависимости от pH, солевого фона и добавок модификаторов подвижной фазы в 15 обращенно-фазовых ВЭЖХ системах.

Бумажная и тонкослойная хроматография

ИНХС РАН. В лаборатории хроматографии ИНХС РАН предложен общий метод сокращения продолжительности разделения в планарной хроматографии. Использование двумерной хроматографии на небольших пластинках (например, 5x5 см) вместо одномерного разделения на пластинках большего размера (например, 10x10 см) позволяет сократить продолжительность разделения до 30% и несколько повысить его эффективность.

Саратовский ГУ, кафедра АХ и ХЭ и лаб. хроматографии совместно с ИНХС РАН. Предложен новый вариант метода тонкослойной хроматографии, основанный на управлении свойствами хроматографической системы и разделением соединений в результате направленного воздействия на процесс элюирования газовой фазы необходимой химической природы в герметической камере. Возможности метода продемонстрированы на примере разделения бензойных кислот и ароматических аминов при замене исходной газовой атмосферы хроматографической камеры газом, имеющим кислотный (углекислый газ, пары уксусной кислоты) или основной (аммиак) характер. Метод позволяет управлять химическими формами разделяемых соединений и значительно (в десятки и сотни раз) улучшить их хроматографические характеристики и разделение.

Капиллярный электрофорез и близкие методы

В ИАиП РАН разработаны принципы регуляции электроосмотического потока при капиллярном электрофорезе. Предложен способ химической модификации внутренней поверхности капилляра прививкой сильноокислых сульфопропильных групп и последующей радикальной сополимеризацией для достижения более высокой плотности сульфогрупп на поверхности. Выполненные исследования подтвердили многократное уменьшение зависимости электроосмотической подвижности и отсутствие петли гистерезиса при изменении pH раствора. Предложенные покрытия кварцевого капилляра позволят существенно улучшить разрешающую способность при анализе различных белков методом капиллярного электрофореза.

СПбГУ, кафедра АХ. Разработана методика капиллярно-электрофоретического определения хлоридных комплексов Pd(II) и Pt(IV) с предварительным экстракционно-хроматографическим концентрированием.

Ростовский ГУ, кафедра АХ. Разработана методика идентификации и определения тетрафениларсония трииодида методом капиллярного электрофореза (КЭ). Интерес к мышьяксодержащим соединениям объясняется его присутствием в окружающей среде (воде, почве, осадочных отложениях и биообъектах) и биологически активных иодсодержащих соединениях. Определение тетрафениларсония трииодида проводили фотометрически при длине волны 253,7 нм на фоне боратного буферного раствора (рН 9.18). Методика характеризуется высокой чувствительностью ($C_{\min}=1.31 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и хорошей воспроизводимостью ($s_r=0.07$).

Метод КЭ использован для анализа лекарственных веществ антитиреоидного действия – тиамидов на основе имидазола. Гетероциклические тиамиды, проявляющие антитиреоидную активность, образуют комплексы переноса заряда (КПЗ) с молекулярным иодом. Найдены оптимальные условия (ацетатный буфер, рН=4.50, $U=20$ кВ) определения $1.5 \cdot 10^{-4} \div 1.8 \cdot 10^{-3}$ М 1-метилимидазолин-2-тиона (ПРО= $4.6 \cdot 10^{-5}$ М, $s_r=0.02$). Проведен анализ таблеток «Мерказолил» фирмы «Акрихин», г.Москва, и «Мерказолил» фирмы «Здоровье», г.Харьков. Методика отличается простотой и экспрессностью, хорошей воспроизводимостью и правильностью. Правильность результатов контролировали методом, рекомендованным Госфармакопеей: титруя мерказолил стандартным раствором NaOH в присутствии избытка $AgNO_3$.

Красноярский ГУ. Предложен вариант электрохроматографического определения ионов, отличающийся использованием ионообменных материалов, фиксированных в гелях, коротких разделяющих колонок и напряжения 100–300 В. Электрофоретическая миграция ионов позволяет исключить применение прецизионных насосов высокого давления, а разделение на сорбенте – уменьшить длину электрофоретической колонки и, соответственно, уменьшить напряжение. Электрохроматографическая установка включает разделяющую колонку длиной 45 мм, электроды, источник постоянного напряжения, системы обновления фонового электролита и отбора электролита к внешнему кондуктометрическому детектору. Ток в процессе разделения составлял 50-120 мкА. В качестве гелеобразователей использовали агарозу, желатин, крахмал и силикагель, а в качестве ионитов – АВ-17 (диаметр частиц 3-10 мкм), КанК-Аст (диаметр частиц 10 мкм), эмульсии жидких ионитов на основе солей четвертичных аммониевых оснований. Оптимальной оказалась система, образованная агарозой с 5-30 % КанК-Аст. Создана

математическая модель формирования электрохроматографических пиков. Найдено предельное соотношение концентраций фонового электролита и определяемого иона (5:1), при котором время миграции не увеличивается больше чем на 5 %, а коэффициент асимметрии пика не превышает 1,5. Проведено разделение ряда модельных смесей, в частности Cl^- , NO_3^- и I^- - ионов. Предел обнаружения Cl^- - иона составил 0,1 мг/л. Метод использован для анализа сульфатно-гидрокарбонатной минеральной воды.

Изучено мешающее влияние ряда моно-, дикарбоновых и ароматических кислот на определение F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} методом двухколоночной ионной хроматографии. Определены времена удерживания анионов органических кислот для хроматографической системы на основе сорбента КанК-Аст. Лимонная, уксусная, муравьиная, яблочная кислоты мешают определению ионов F^- , трихлоруксусная и молочная – Cl^- , бензойная – Br^- , янтарная, щавелевая и сульфосалициловая – NO_3^- , винная – SO_4^{2-} . Метод использован для определения фосфат-ионов в винах, бензоат- и нитрат-ионов во фруктовых соках.

Воронежский ГУ. Разработаны методика электромембранного разделения парных смесей аминокислот, содержащих тирозин, на основе учета нелинейных явлений транспорта амфолитов через ионообменные мембраны, методика деминерализации растворов аминокислот с разными изоэлектрическими точками, использующая метод электродеионизации.

Хромато-масс-спектрометрия

Саратовский ГУ, кафедра АХ и ХЭ совместно с лабораторией АХ НИИ ЕН СГУ. Разработаны методики определения фенола и толуола в сточных и природных водах, бенз[а]пирена и нитрила акриловой кислоты (НАК) в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и промвыбросах ОАО «Саратовский НПЗ» методом газовой хромато-масс-спектрометрии с пределами обнаружения ниже ПДК.

Масс-спектрометрия

В ИАП РАН разработан новый масс-спектрометрический метод элементного анализа диэлектриков в плазме «скользящего» разряда, создаваемого в вакууме на поверхности диэлектрика при особой конфигурации электродов. Метод реализован на

статических масс-спектрометрах с двойной фокусировкой и позволяет анализировать элементный состав любых диэлектриков, в том числе - диэлектриков с высокой электрической прочностью.

В ГЕОХИ РАН совместно с ИОФ РАН разработан новый масс-спектрометрический метод определения органических и биоорганических соединений. Метод основан на лазерной ионизации и десорбции ионов с поверхности аморфного кремния и позволяет значительно (до 100 раз) повысить чувствительность определений за счет увеличения выхода ионов. Предложен возможный механизм процессов ионизации и десорбции.

Спектральные методы

Методы атомного спектрального анализа

Атомно-абсорбционный анализ. *В МГУ* предложены прямой и сорбционно-атомно-абсорбционный методы определения взвешенных и растворенных форм элементов в природных водах. В методах используется фракционное испарение твердых проб в графитовом тигельном атомизаторе и одновременная конденсация фильтрованных и нефилтрованных паров элементов на поверхности графитовых стержней, размещенных над тиглем и под тиглем. Анализ полученных конденсатов проводили с независимым нагревом зон испарения и атомизации и локализацией паров элементов в изотермичной аналитической зоне. Предложенный подход позволил сравнивать в процессе одного анализа различные приемы подавления матричных помех, а также, улучшить метрологические характеристики определения элементов.

Кубанский ГУ. Исследованы особенности использования суспензий карбонизованных материалов в методе атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ЭТААС). При термодинамическом моделировании исследуемых систем выявлены характерные особенности взаимодействия элементов с карбонизованной матрицей и металлами-модификаторами: низкотемпературное восстановление соединений металла-модификатора и соединений определяемых элементов углеродсодержащей матрицей; преимущественное испарение определяемых элементов из систем в виде свободных атомов. При использовании металлосодержащих композиций на основе карбонизованных материалов наблюдается повышение температуры термостабилизации элементов в графитовой печи по сравнению с традиционным способом введения химических модификаторов в виде растворов солей. Такое повышение достигается при меньших на порядок массовых соотношениях металл-

модификатор/аналит. Кинетические исследования подтвердили образование на стадии пиролиза термостабильных систем «аналит – Pd/Ni – карбонизованная матрица материала». Определены основные термохимические процессы образования свободных атомов определяемых элементов на стадии атомизации в графитовой печи. Разработаны и апробированы методики прямого определения и определения с предварительным концентрированием ряда легколетучих элементов в природных водах, биологических и растительных пробах.

Институт монокристаллов НАНУ. С применением квантовохимических расчётов изучен механизм влияния палладия как химического модификатора на процессы термической атомизации в графитовой печи. Показано, что удаление молекул кислорода из газовой фазы и атомизация оксидов определяемых элементов обусловлены высокой энергией взаимодействия кислорода с наночастицами палладия на поверхности графитовой трубки.

Атомно-флуоресцентный анализ. В лаборатории спектроскопических методов ИПТМ РАН продолжены исследования возможности мониторинга состава газовой фазы при катодном распылении в тлеющем разряде металлов и сплавов при одновременном использовании лазерного флуоресцентного и эмиссионного методов анализа. Идентифицированы линии в спектре флуоресценции газовой фазы при катодном распылении иттрия в тлеющем разряде и лазерном возбуждении флуоресценции. Полученные результаты важны для оптимизации измерения аналитического сигнала при мониторинге газовой фазы «in situ». Такой мониторинг необходим при исследовании механизмов распыления и разработке технологических методов выращивания тонких слоев и пленок сверхпроводящих материалов.

Атомно-эмиссионный анализ. В отделе молекулярной спектроскопии ИСАН разработан и испытан регрессионный метод учета влияния «третьих» элементов при анализе сплавов на эмиссионном спектрометре ПАПУАС-4. Метод основан на создании базы данных в приборе при его калибровке по большому набору стандартных образцов состава и совершенствовании программы регрессионного анализа данных. При совершенствовании программного пакета все возможные влияния макрокомпонентов пробы разделены на аддитивные и мультипликативные. Первые зависят только от концентрации влияющего макрокомпонента. Вторые – от концентрации как макрокомпонента, так и концентрации определяемого элемента. Разработанная методика учета влияния состава пробы позволила значительно улучшить правильность определения

концентрации примесей при анализе сплавов на основе алюминия, меди, цинка, свинца, олова, железа и титана.

В лаборатории спектроскопических методов ИПТМ РАН проведена модернизация и автоматизация дугового атомно-эмиссионного спектрометра. Разработана и изготовлена система фотоэлектрической регистрации эмиссионных спектров, а также программы для математической обработки спектров. На примере анализа углеродных материалов (нанотрубки, волокна) начаты исследования преимуществ изготовленной системы по сравнению с традиционной фоторегистратией.

Атомный спектральный анализ. В *Иркутском ГУ* разработана методика атомного спектрального сцинтилляционного анализа смывов с маслофильтров авиационных двигателей. С ее помощью определен состав и размер частиц износа более чем в 100 пробах, отобранных с исправных двигателей. На основе этих данных установлены параметры, которые характеризуют состояние двигателя и предельные статистические критерии для принятия заключения о его исправности.

Методы молекулярного спектрального анализа

Люминесцентные методы. В *Красноярском ГУ* определены оптимальные условия образования и спектрально-люминесцентные характеристики комплексов золота(I) с тиомочевинной (ТМ) и ее производными: N-аллил-N'-пропилтиомочевинной (АТМ), N-фенил-N'-пропилтиомочевинной (ФТМ), N-бензоил-N'-пропилтиомочевинной (БТМ). При -196°C комплексы обладают интенсивной желто-оранжевой люминесценцией. Спектры люминесценции представляют собой широкие бесструктурные полосы, расположенные в области 450-650 нм. Для комплекса золота(I) с ТМ обнаружено явление термохромной люминесценции. При повышении температуры до -65°C происходит батохромный сдвиг спектра люминесценции в целом и его максимума до 620 нм. Свечение комплексов золота(I) с ТМ и ее производными использовано при разработке методик низкотемпературного сорбционно-люминесцентного определения золота с пределами обнаружения 0,05 (ТМ); 0,02 (АТМ); 0,005 (БТМ) мкг/мл.

На кафедре общей и неорганической химии Саратовского ГУ изучена возможность определения пирена в бензине и почвах, загрязненных бензином, методом фосфориметрии при комнатной температуре (ФКТ) в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия (ДДС). Использование ФКТ позволяет селективно определять пирен в указанных объектах. Использование мицеллярных растворов ДДС позволило

повысить растворимость пирена, а также обеспечить контакт люминофоров и тяжелых атомов, необходимый для наблюдения фосфоресценции. Для проверки правильности предложенной методики использован метод газовой хроматографии с масс-селективным детектированием.

На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ изучено влияние третьих компонентов и мицелл ПАВ на сенсibilизированную флуоресценцию антибиотиков доксициклина, энрофлоксацина, оксолиниевой кислоты и офлоксацина с ионами европия и тербия. Использование теноилтрифторацетона и фенантролина позволяет увеличить интенсивность флуоресценции хелата европия с энрофлоксацином в 3 раза, а с доксициклином в 2 раза, соответственно. Введение мицелл анионных ПАВ увеличивает интенсивность флуоресценции еще в 5 раз. Офлоксацин не образует хелатов с лантанидами, а введение мицелл АПАВ в 2 раза увеличивает интенсивность собственной флуоресценции антибиотика. Разработаны методики флуориметрического определения антибиотиков в мясе и плазме курицы и лекарственных формах препаратов.

Изучено влияние нуклеофильных агентов и ПАВ на флуориметрическое определение гистамина (ГА) с о-фталевым альдегидом (ОФА). Введение нуклеофильных агентов позволяет исключить стадию подкисления системы ГА-ОФА, расширить интервал рН и определяемых концентраций биогенного амина, снизить предел обнаружения, однако значительно увеличивает время реакции. Лучшие результаты получены с 2 меркаптоэтанолом и 3-меркаптопропионовой кислотой (3-МПК), но резкий запах и токсичность делают их неудобными для практики. Влияние мицелл ПАВ на систему ГА-ОФА незначительно. Наименьший предел обнаружения ($8.2 \cdot 10^{-8}$ М) и наибольшее время устойчивости флуорофора в растворе (3 часа) получены для системы ГА-ОФА-3-МПК в присутствии 2-гидроксипропил- β -циклодекстрина (2-ГП- β -ЦД). Реакция ГА с другим реагентом - флуорескамином - не требует введения нуклеофильных агентов, протекает практически мгновенно, а в присутствии 2-ГП- β -ЦД предел обнаружения снижается в 2 раза ($2.5 \cdot 10^{-7}$ М).

В Уральском ГУ совместно с лабораторией АХ Института металлургии УрО РАН разработана методика люминесцентного определения меди в сухих молочных смесях для детского питания с использованием хелатообразующего реагента N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидина. Методика предусматривает разложение пробы способом сухой минерализации. Диапазон определяемых концентраций меди от 1 до 12 мг/кг. Оптимальные условия определения: рН=6.0 (аммиачно-ацетатный буферный раствор), $\lambda_{\text{возб.}}=215$ нм, $\lambda_{\text{регистр.}}=359$ нм, $l=1.00$ см, «Флюорат-02-Панорама». Методика

высокоселективна, не требует использования токсичных органических растворителей, дорогостоящего оборудования и расходных материалов.

На кафедре стандартизации и сертификации МГАТХ им. М.В. Ломоносова разработана методика люминесцентного анализа кристаллических и стекловидных объектов, которая использована для оптимизации технологии получения стекловидных образцов сравнения. Определяющими факторами получения стёкол с однородным распределением примесей являются температура и время высокотемпературной выдержки, а также температура и время послезакалочного отжига. Получены стабильные однородные образцы сравнения.

В ИОС УрО РАН синтезированы новые 5-арил-2,2'-бипиридины, интенсивность флуоресценции которых в растворах возрастает пропорционально содержанию ионов Zn(II) (длина волны возбуждения 310–330 нм, длина волны флуоресценции 380–410 нм). При возбуждении в изобестической точке интенсивности флуоресценции возрастает до 10 раз. Добавление в раствор ионов других металлов не влияет на сигнал. Введение сложноэфирной группы в одно из пиридиновых колец приводит к значительному снижению чувствительности этих соединений к кислотности среды. Новые сенсоры могут найти применение для определения следовых количеств металлов в техногенных объектах.

Спектрофотометрия. *В МГУ* исследовано комплексообразование пирокатехинового фиолетового (3,3',4'-триоксифуксин-2''-сульфоновой кислоты) с алюминием в отсутствие и в присутствии бромид триметилцетиламмония, определен состав и химико-аналитические характеристики получаемых комплексов. Найдены оптимальные условия концентрирования перечисленных комплексов на силохроме С-120 и анионообменнике АВ-17. Получены уравнения градуировочных графиков для определения алюминия в фазе сорбента методами спектроскопии диффузного отражения и цветометрии.

В Омском ГУ совместно с Московским областным университетом спектрофотометрическим методом исследован процесс комплексообразования металлов с трифенилметановыми красителями. Установлено, что катионы Pb^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} и другие образуют с реагентами ксантенового типа комплексы состава 1:1. Изменение состояние реагентов в растворе при введении солей соответствующих металлов (модификация реагентов) позволяет регулировать чувствительность определения полимерных флокулянтов с ксантеновыми красителями. Наибольший рост

чувствительности (в 2 раза) дают ионы свинца, однако точность определения ПХ с модифицированными реагентами ухудшается.

В Омском ГУ продолжено спектрофотометрическое изучение взаимодействия катионов тяжелых металлов с веществами пиразолонового ряда в водных растворах. Комплексы с дибазолом и папаверином в щелочной среде образуют, помимо ранее изученных меди (II) и железа (II), катионы кобальта, никеля и цинка, причем реакции комплексообразования протекают ступенчато. Методами изомолярных серий и насыщения определены составы образующихся комплексов (от 1:1 до 1:3). Константы устойчивости равны 10^{10} - 10^{14} . Для спектрофотометрического (УФ-область) определения папаверина и дибазола на уровне 2–10 мкг/мл рекомендована реакция с ионами цинка. Соответствующие методики позволяют определять эти вещества в лекарственных препаратах и избежать влияния наполнителей.

В Кабардино-Балкарском ГУ совместно с ГЕОХИ установлено существование окрашенных в зеленый цвет комплексов рения с нильским голубым (НГ). Изучены условия комплексообразования. Максимальное поглощение растворов комплекса Re с НГ наблюдается при длине волны 660 нм, pH 0,38. Соотношение компонентов в комплексе Re:НГ=1:1. Изучены влияния d-элементов. Разработан спектрофотометрический метод определения рения в комплексе с нильским голубым в природных водах с пределом обнаружения $2,5 \cdot 10^{-9}$ г/мл Re.

Уральский ГУ. Проведена подготовка к метрологической аттестации методики определения цветности сахара-песка спектрофотометрическим методом.

Методом спектрофотометрии изучено взаимодействия цинка (II) с бензогидроксамовой кислотой (БГК). Найдены условия определения цинка (II) с помощью БГК: $\lambda=270$ нм, pH = 8,2, $\tau=30$ минут. Установлено, что в диапазоне значений pH от 8,0 до 8,4 образуется комплекс Zn(II)-БГК состава 1:2, логарифм условной константы устойчивости и молярный коэффициент светопоглощения которого составили $\lg\beta=(7,90\pm 0,12)$, $\varepsilon_m=(6161\pm 791)$ ($n=3$, $\alpha=0,95$). Определению цинка мешают 10-ти кратные избытки ионов кальция(II) и магния(II) и 100-кратные избытки ионов железа(III), меди(II) и свинца(II). Разработана методика определения цинка в пиве по градуировочному графику в диапазоне концентраций $4 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

В Кубанском ГУ разработан экстракционно-фотометрический способ определения диметилгидразина (НДМГ) в объектах окружающей среды, основанный на реакции конденсации НДМГ с ароматическими альдегидами. Диапазон определяемых концентраций составляет 0,001– 0,01 мкг/мл. Чувствительность определения $0,02$ мг/дм³,

$s_r = 0,1$

В Институте монокристаллов ИАНУ сольватохромия хлораниловой кислоты в водно-спиртовых растворах использована для определения влажности метанола, этанола и изопропанола. Показано, что использование в качестве аналитического сигнала положения максимума полосы поглощения хлораниловой кислоты позволяет определять весьма низкие концентрации воды (0.05 мг/мл). Наблюдаемый батохромный сдвиг полосы поглощения при сравнительно небольших изменениях влажности полярных растворителей объяснён разрывом внутримолекулярных водородных связей хлораниловой кислоты.

ИК-спектроскопия. На кафедре общей и неорганической химии Саратовского ГУ разработан способ определения индивидуальных веществ и малокомпонентных смесей (3–5 компонентов), например, бензол, толуол, изооктан, декан, цетан и их смеси различного состава, методом безэтальной ИК-спектроскопии. Использованы растворы этих веществ разных концентраций и различных соотношений в четыреххлористом углероде. ИК спектры сняты на однолучевом приборе Infracum ST801 при длине оптического пути 2,91 мм. При обработке экспериментальных результатов использованы значения абсолютных интенсивностей, рассчитанные квантовохимическими методами для молекул индивидуальных веществ в газовой фазе (программный комплекс GAMESS). Выбор оптимального квантовохимического метода обусловлен степенью совпадения рассчитанных частот в ИК-спектрах с экспериментальными частотами в области валентных колебаний СН-групп. Расчёты выполнялись полуэмпирическими всевалентными (AM1, PM3, MNDO) и ab initio методами. Для каждой молекулы, геометрия которой была рассчитана любым из перечисленных методов, частоты и интенсивности рассчитаны всеми указанными методами. Погрешность определения индивидуальных веществ и смесей не превысила 10% отн.

Термолинзовая спектрометрия. На кафедре аналитической химии МГУ показано, что термолинзовая спектрометрия может быть использована для исследования изомеризации и коагуляции 4-аминоазобензола в растворе и на твердом носителе. Показано, что 4-аминоазобензол коагулирует, предположительно в результате цис-транс перехода, и осаждается на кварцевом и полиметилметакрилатном носителях при облучении светом длиной волны 488 нм. При этом процессы изомеризации и коагуляции чувствительны к мощности индуцирующего излучения и кислотности раствора, из которого коагулирует вещество. На примере системы 1,10-фенантролин–железо(II)–ПММА апробирована методика определения константы устойчивости комплексных

соединений в твердом теле с использованием конкурентной реакции по лиганду. Методика отличается хорошей воспроизводимостью и позволяет определить константу устойчивости в твердом теле.

Рентгеновские методы

МГУ. Продолжена работа по экспериментальному определению спектра испускания рентгеновской трубки лабораторного РФ-спектрометра и теоретических алгоритмов описания возбуждения рентгеновской флуоресценции первичным полихроматическим излучением в рамках монохроматического приближения. Предложены новые аналитические выражения для расчёта эффективной длины волны тормозного спектра возбуждения рентгеновской флуоресценции в тонкоплёночных образцах. Показана эффективность использования полученных формул при РФ-определении основного и примесного состава не только тонкоплёночных, но и массивных образцов промежуточной толщины. Выведено аналитическое выражение для расчёта эквивалентной аналитической длины волны тормозного спектра возбуждения рентгеновской флуоресценции в ненасыщенных образцах при отсутствии мешающих элементов.

Иркутский ГУ (НИИПФ ИГУ). Определены оптимальные условия возбуждения рентгеновской флуоресценции элементов с малыми атомными номерами (F, O, N, C, B). Эти условия существенно отличаются от рекомендуемых для элементов с более высоким Z. Изучено влияние формы, размера и ориентации отдельной частицы образца на интенсивность её рентгеновской флуоресценции. Оценена погрешность расчёта рентгеновской флуоресценции рассматриваемых частиц при их моделировании частицами сферической формы.

ИГХ СО РАН, Иркутск. Предложены аналитические выражения для описания зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от размера частиц для модели полидисперсной порошковой среды со случайным равномерным распределением частиц в объёме образца. Предлагаемые аналитические выражения включают в качестве предельных случаев выражения для интенсивности рентгеновской флуоресценции для гомогенной и пульпоподобной среды. Модель позволяет оценивать влияние размера частиц порошка на интенсивность флуоресценции для многокомпонентных полидисперсных порошков.

СПбГУ, кафедра АХ. Разработана методика рентгенофлуоресцентного определения серы и других элементов в нефтях и в жидких нефтепродуктах с помощью

энергодисперсионного спектрометра Spectro-Xepos с возбуждением спектра флуоресценции непосредственно в жидких анализируемых образцах. Показано, что содержание микроэлементов существенно различается не только в разных видах нефтепродуктов, но и в разных образцах одного и того же вида нефтепродукта. Экспериментальная оценка метрологических характеристик анализа нефтепродуктов на содержание серы показала, что они удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 50442-92 «Нефть и нефтепродукты. Рентгенофлуоресцентный метод определения серы».

ИХ ДВО РАН. Для рентгенофлуоресцентного анализатора с полным внешним отражением (РФА ПВО) TXRF 8030С определены пределы обнаружения элементов от Na до U при использовании различных рентгеновских трубок. Для чистых растворов элементов с $Z > 20$ предел обнаружения лежит в диапазоне $(2 - 50) \cdot 10^{-12}$ г. Для углов ниже критического (~ 2.2 мрад) происходит полное внешнее отражение излучения, падающего на подложку с пробой. При этом интенсивность аналитических линий возрастает в 2 раза, фон уменьшается в 100 раз, а предел обнаружения снижается в 20 раз.

Исследована возможность определения платины методом РФА ПВО. В качестве внутреннего стандарта использовалось железо, содержание которого хорошо определяется рентгенорадиометрическим методом в тонком слое. Предел обнаружения золота и платины составляет $\sim 0.5 - 1$ г/г.

Оптимизированы условия определения методом РФА ПВО в сыворотке крови Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Ba, Hg, Pb. Для ряда указанных элементов получены аналитические характеристики метода: смещение (В) и коэффициент общей аналитической вариации (CV)), необходимые для внедрения метода в клиническую практику. Методом РФА ПВО получены данные о влиянии препарата «Гистохром» на изменение концентрации в сыворотке крови Se, Mn, S, Cr, Br, Zn, Cu, Fe. Изменения концентраций данных элементов наблюдались через час после введения препарата. В плазме крови возрастает концентрация Br, Mn, Cu, S, снижается концентрация Cr, а концентрации Fe и Se приходят к физиологическим нормам 0.1 мкг/мл (Se) и 3 мкг/мл (Fe). Проведённые исследования открывают перспективы получения новых фундаментальных знаний о физиологических и биохимических процессах в организме человека, позволяют выявить закономерности взаимозависимости и взаимодействия неорганических элементов и органических молекул *in vitro* и *in vivo*.

ИОНХ РАН. Разработан оригинальный унифицированный подход к рентгенофлуоресцентному определению тяжёлых металлов в жидкостях. Для построения градуировочных характеристик использованы растворимые соединения других элементов – рентгеновских аналогов определяемых. Применены также новый способ компенсации

матричных влияний с использованием отношения интенсивностей пиков когерентного и некогерентного рассеяния материалом пробы характеристического рентгеновского излучения и способ, основанный на использовании характеристического излучения подложки при определении малых содержаний тяжёлых металлов в тонких излучателях.

Иркутский ГУ. Разработана экспрессная методика рентгенофлуоресцентного анализа металлических материалов произвольной формы и размеров, при реализации которой проба отбирается на диск наждачной бумаги, соответствующий размеру держателя образцов в спектрометре. Оценены метрологические характеристики методики РФА сталей изменяющегося состава. Коэффициент вариации, характеризующий внутрилабораторную прецизионность, для содержаний элементов более 10 % изменяется от 1,5 до 2,5 %, а для малых содержаний (<0,5 %) - от 10 до 15 %. Правильность результатов оценена с помощью ГСО комплекта ЛРГ. Методика предназначена для сортировки вторичного сырья чёрной металлургии на производстве и таможне.

ИЗК СО РАН, г. Иркутск. Разработаны методики рентгенофлуоресцентного определения малых содержаний F, Sc, Cu (для рентгеновского спектрометра S4 PIONEER фирмы Bruker) и Cu, Mo (для энергодисперсионного спектрометра с поляризатором) в изверженных и осадочных горных породах. Интервалы определяемых содержаний составили: F 0.06–3.32 % , Sc 5–60 ppm, Cu 4–3100 ppm, Mo 6 – 88 ppm. Установлены пределы обнаружения, воспроизводимость и правильность определений. Предел обнаружения составил для F – 0.015 %, Sc – 5 ppm, Cu – 2 ppm (спектрометр S4 PIONEER) и для Mo – 6 ppm (энергодисперсионный спектрометр).

Институт монокристаллов ИАНУ. Показана возможность реализации режима скользящего отражения на рентгеновских спектрометрах с волновой дисперсией и рентгенооптикой по Иоганссону, предназначенных для работы в традиционном режиме. Это позволяет существенно снизить уровень фонового сигнала, увеличить отношения сигнал/фон и снизить пределы определения большинства элементов.

Методы локального анализа и анализа поверхности

СПбГУ, кафедра АХ. Разработаны физические основы метода многофункциональной, селективной по глубине диагностики поверхности твердых тел на принципах малоугловой мессбауэровской, рентгеновской и рентгенфлуоресцентной спектроскопии. Предложена новая методика проведения количественного анализа с

помощью мессбауэровской спектроскопии, в основе которой лежит введение в анализируемый образец стандартных добавок с определенной величиной фактора резонансного поглощения. Методика прошла проверку при анализе образцов железосодержащих руд.

Воронежский ГУ, кафедра АХ. Методом сканирующей силовой микроскопии (ССМ) исследована морфология поверхности анионообменных полимерных материалов (мембран, гранул). В работе использовали сканирующий зондовый микроскоп ФемтоСкан-001. Установлено, что ионообменники имеют неоднородное распределение пор по размерам. Они содержат мезопоры и макропоры и незначительное количество микропор и каналов, что говорит о гетерогенности его структуры. У анионитов, насыщенных аминокислотой, наблюдается меньший разброс в величинах пор.

Предложен подход, позволяющий проводить анализ межфазных границ при высокоинтенсивных режимах электролиза. Разработана методика регистрации динамической картины процесса электролиза методом лазерной интерферометрии. Обобщены результаты исследования электромембранных систем методами локального анализа и вольтамперометрии, а также данные по тепловыделению. Установлены колебания концентрационного поля при электролизе с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами. Дана интерпретация этого явления как термоконвекции. Выявлены эндотермические эффекты на межфазных границах мембран и раствора и экзотермические эффекты в середине секций, причиной которых является соответственно диссоциации молекул воды на межфазных границах растворов с мембранами и рекомбинации водородных и гидроксильных ионов в молекулы воды. Полученные результаты позволяют увеличить корректность и оптимизировать процесс математического моделирования электролиза при токах выше предельного значения.

Ядерно-физические методы

ГЕОХИ РАН. С целью изучения радиационного воздействия на космические объекты (околосветную и межпланетную пыль и др.), вызывающего т.н. космическое выветривание, и обуславливающего, в частности, изменение отражательных оптических характеристик этих объектов, проведено исследование радиационно-стимулированного перераспределения атомов железа, предварительно имплантированных в кварц. Радиационное воздействие, стимулирующее миграцию, осуществляли посредством облучения образцов кварца ускоренными протонами при температуре от 100К до 300°С.

Термическую диффузию проводили путем отжига кварца (900°C) на воздухе. Установлено, что эффективность перераспределения атомов железа между поверхностными и объемными (неоднородности в виде микрокристаллических включений) стоками зависит от температуры кварца и интенсивности радиационно-стимулирующего воздействия. Показано, что радиационно-стимулированная миграция атомов железа более эффективна при низкой температуре (100К). Наблюдаемым эффектам перераспределения железа в кварце предложено физическое объяснение в терминах диффузионно-стоковой задачи. Полученные данные являются основой для развития кинетической модели физико-химических процессов в приповерхностной области ряда космических объектов.

ИХ ДВО РАН. Исследованы возможности рентгенорадиометрического метода с использованием радиоизотопных источников Pu-238 и Am-241 для возбуждения характеристического излучения с целью определения благородных металлов в углеродсодержащем сырье. Показано, что при массе образца ~10 г и продолжительности измерения 30 мин. предел обнаружения для Au и Pt составляет ~ 4 г/т, а Pd ~ 3 г/т.

Методика экспрессного рентгенорадиометрического определения цинка и железа в продуктах переработки цинковой руды внедрена на горно-обогатительном комбинате Русской горнорудной компании. Для анализа используются радиоизотопный источник Pu-238 и Si(Li) полупроводниковый детектор. Анализ проводится круглосуточно с производительностью до 10 проб в час.

Введён в эксплуатацию новый автоматизированный комплекс нейтронно-активационного анализа с использованием калифорниевого источника нейтронов (10^9 нейтр/с.). Комплекс обеспечивает неdestructивный элементный анализ различных образцов в Дальневосточном регионе. Одним из важнейших приложений является определение содержания мелкодисперсного золота в геологических образцах. Предел обнаружения золота составляет 0.1-0.2 г/т при производительности 30 анализов в сутки. При увеличении длительности набора гамма-спектров активированных образцов предел обнаружения может быть снижен до 0.05 г/т. В полиметаллических рудах выполняется одновременное определение Au, Sc, Cr, Co, редкоземельных и других элементов.

Иркутский ГУ. Проведен анализ лигнина, полученного по методу Бьеркмана, после механического размола древесины ели, а также его модифицированных препаратов методом спектроскопии ЯМР C-13 с целью повышения точности определения фенольных, спиртовых, карбоксильных гидроксильных групп и основных звеньев макромолекулы лигнина.

С целью выяснения особенностей упорядоченности в системах "вода–соли щелочных металлов" изучены химические сдвиги и релаксационные характеристики спектров ЯМР О-17, происходящие при изменении концентрации солей в диапазоне 10^{-3} –5 моль/л. Показано, что катион Na^+ можно охарактеризовать как структурообразующий, а K^+ – как катион, обладающий бинарными свойствами: структурообразующими и структуроразрушающими. Для ионов NH_4^+ установлена способность изоморфного замещения молекул воды.

Выполнен структурный анализ образцов дизельного топлива на основе спектров ЯМР ^1H . Рассчитаны физико-химические параметры образцов дизельного топлива, а также крекирующая и гидрирующая способности катализаторов гидрогенизационных процессов.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

В ИАиП РАН на основе секвенатора ДНК разработан и изготовлен аналитический комплекс для определения последовательности молекул нуклеиновых кислот. Комплекс обеспечивает исследования физико-химических свойств биологических объектов, способствуя решению проблем медицины, наноаналитической химии и технологии живых систем. Комплекс передан Ботаническому институту РАН, где будет использован для селекции растений.

Разработан и изготовлен электрохроматограф для разделения пептидов и белков. Электрохроматограф предназначен для решения задач иммунологии, наноаналитической химии и технологии живых систем. Электрохроматограф будет передан в Институт биоорганической химии РАН.

Завершена разработка компьютеризированного четырехканального устройства с флуоресцентным детектором для определения в режиме реального времени специфической последовательности нуклеиновых кислот ДНК методом полимеразной цепной реакции "АНК". Устройство сертифицировано и может быть использовано в различных областях жизнедеятельности человека – для селекции ценных пород животных и сортов растений, диагностики заболеваний, идентификации личности, для определения процентного содержания модифицированных продуктов и т.д.. Изготовленные образцы переданы Институту биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Институту молекулярной генетики РАН, Институту физиологии растений им. К.А. Тимирязева РАН, Институт биохимии и генетики Уфимского научного центра РАН. Анализатор отмечен золотой медалью выставки "Мир биотехнологии 2006".

Разработан специализированный малогабаритный квадрупольный масс-спектрометр для анализа атмосферного воздуха и газовых смесей. Масс-спектрометр производит измерения в режиме реального времени, что позволяет оперативно оценивать состояние окружающей среды, проводить контроль газовой выделений в процессах природного и техногенного происхождения, дыхания человека и животных. Прибор предназначен для использования в службах санитарно-эпидемиологического и экологического контроля, в медицинской практике, а также в геологии и вулканологии. Основные характеристики масс-спектрометра:

Диапазон массовых чисел - $2 \div 100$ а.е.м. (может быть расширен до 300 а.е.м.)

Разрешающая способность - 1 а.е.м.

Чувствительность определения концентрации примесей – до 1 ppm

Минимальное время регистрации отдельного масс-спектра - не более 2 сек

Минимальное время регистрации по отдельной примеси - не более 10^{-2} сек

Одновременная регистрация до 10 примесей

Габариты – 350x600x600, вес – до 50 кг.

Совместно с Санкт-Петербургским ГУ создан макет многофункционального приборного комплекса СМ 4201, реализующего возможности зеркальной рентгеновской оптики и скользящей мессбауэровской спектроскопии. Физическая основа комплекса - эффекты, возникающие при взаимодействии жесткого электромагнитного излучения с веществом в условиях полного внешнего отражения. Комплекс дает возможность проводить неразрушающие, селективные по глубине, бесконтактные исследования физико-химических свойств поверхности изучаемых объектов, а именно определение элементного и фазового состава, кристаллической, электронной и магнитной структуры, топологии слоев. Приборный комплекс не имеет аналогов.

В Кирово-Чепецком филиале ЗАО «Интера» начато производство многоканальных фторопластовых динамических установок «МИКРОГАЗ-Ф» типо-размерного ряда новой серии, предназначенных для непрерывного приготовления газовых смесей заданного состава 1-го и 2-го разрядов по ГОСТ 8.578 (в диапазоне микроконцентраций дозируемых веществ от 10^{-3} до 10^3 мг/м³). В состав серии входят 15 базовых моделей установок «МИКРОГАЗ-Ф». Установки позволяют готовить поверочные газовые смеси (ПГС) HF, HCl, NO_x, NH₃, меркаптанов и других коррозионно-активных и легкосорбирующихся веществ с газом-разбавителем; многокомпонентных ПГС с микроконцентрациями веществ, характеризующихся разными температурами кипения; • ПГС, не подлежащих длительному хранению. Конструкция приборов обеспечивает расширение диапазонов

дозирования веществ, повышение точности установки и регулировки параметров. Установки предназначены для использования в организациях, выпускающих и применяющих средства аналитического контроля, для градуировки и поверки приборов. Приборы серии «МИКРОГАЗ-Ф» имеют Сертификат об утверждении типа средств измерений, они зарегистрированы в Государственном реестре средств измерений.

В ООО НПВП «ИВА» Уральского ГЭУ проведены испытания электродов из электропроводных композиций фторопласта-4 с углеродом, измерительных ячеек и других изделий из фторопластов, изготовленных на заводе полимеров Кирово-Чепецкого химкомбината, в приборах инверсионного вольтамперометрического анализа. Получены положительные результаты.

ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева. На базе научно-исследовательского отдела Госэталонов в области физико-химических измерений «ВНИИ метрологии им Д.И.Менделеева» разработана следующая аналитическая аппаратура:

- 1. Стенд ВМ-01, предназначенный для определения диоксида углерода во вдыхаемом воздухе при использовании средств индивидуальной защиты органов дыхания. Стенд имитирует дыхательный цикл человека и обеспечивает приготовление увлажненной газовой смеси диоксида углерода в воздухе с объемной долей 5%.

- 2. Установка пробоотборная автоматическая «УПА-1», предназначенная для обеспечения реального мониторинга содержания бенз(а)пирена в атмосферном воздухе. Позволяет отбирать пробы аэрозоля на стекловолоконные фильтры циклично (несколько раз в сутки) в диапазоне 10–1440 мин со скоростью до 9 м³/ч., при этом осуществляется постоянный контроль за скоростью пробоотбора и объемом отобранного воздуха. С использованием указанной техники в течение 2006 г. в 15 точках Санкт-Петербурга проводился мониторинг содержания бенз(а)пирена в атмосферном воздухе.

- 3. Установка пробоотборная автоматическая «УПА-2», предназначенная для автоматического отбора проб исследуемого воздуха с целью определения содержания пыли. Применяется автономно и в постах контроля загрязнения атмосферы, воздуха санитарно-защитной зоны и промышленных объектов.

- 4. Газоанализатор «Монолит-2», предназначенный для контроля:

- уровня кислорода в воздухе рабочей зоны;
- содержания горючих и взрывоопасных газов и паров в производственных помещениях, на открытых пространствах и в замкнутых объемах (подземные сооружения и коммуникации, резервуары и цистерны для хранения и транспортировки нефтепродуктов и т.д.);

- содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны на уровне предельно допустимых концентраций (ПДК) в соответствии с ГОСТ и при значительном превышении ПДК при аварийных ситуациях.

Воронежская ГТА. Разработан датчик высоких концентраций паров аммиака с открытым входом с одним высокоселективным пьезосенсором в качестве селективного элемента. Установлены три порога срабатывания звукового или светового сигнала.

СПбГУ, кафедра АХ. Совместно с НПФ «Люмэкс» разработан времяпролетный масс-спектрометр «Люмасс-30» и проведены его испытания на образцах полупроводников (CdTe) и диэлектриков (стекла, горные породы, руды).

НТЦ «Хроматография» НПО «Химавтоматика»

1. Разработан и включен в Госреестр средств измерений жидкостной хроматографии «ЦветЯуза-04» с УФ детектором. Величина шума $2,5 \times 10^{-5}$ ед.оп.плоч.
2. Разработан и включен в Госреестр двухканальный газовый хроматограф «Яуза-200».
3. Разработан флуориметрический детектор «Яуза-ФЛ» в составе жидкостного хроматографа «ЦветЯуза», предназначенный для определения флуоресцирующих веществ, в том числе афлатоксинов, ОРА-производных аминокислот, бенз(а)пирена и др. В детекторе реализована уникальная оптическая схема с применением волоконно-оптических световодов, современных малошумящих фотоприёмников (производства Японии) для регистрации флуоресценции в диапазонах 420 – 600 нм, 520 – 800 нм; и сверхярких светодиодов, обеспечивающих спектр возбуждения флуоресценции 365 ± 5 нм; 400 ± 5 нм; 470 ± 10 нм. Оригинальная электронная схема синхронного детектора позволяет установить уровень шума (при постоянной времени 1 сек) $1,5 \times 10^{-5}$ ОЕФ. При этом быстродействие детектора составляет 0,1 сек для измерения 3-х спектров возбуждения в 2-х спектральных диапазонах регистрации флуоресценции.

На кафедре химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета совместно с кафедрой органической химии Воронежской ГТА изготовлен прибор по анализу цветности и морфологии материалов по их электронной фотографии. В комплект прибора входит бокс с подсветкой образца, цифровой фотоаппарат, программное обеспечение по анализу изображения, компьютер.

АНАЛИЗ ВАЖНЕЙШИХ ОБЪЕКТОВ

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

ИХВВ РАН. В рамках международного проекта по уточнению числа Авогадро (Проект МНТЦ 2980) получен слиток поликристаллического моноизотопного кремния 28 весом 5983 г. Методом статической лазерной масс-спектрометрии аттестован его изотопный состав. Концентрация изотопа 28 составила 99,99382 % в начале слитка и 99,99440 % в конце. Погрешность определения составляет тысячные доли %. Методом лазерной времяпролетной масс-спектрометрии определено содержание газообразующих примесей: углерод – $3,2 \times 10^{-6}$ мас.%, кислород – $6,9 \times 10^{-6}$ мас.%. при относительной погрешности 0,12. По данным анализов полученный материал полностью удовлетворяет целям проекта «Авогадро».

Исследована возможность применения ИК – спектроскопии для определения полного содержания примесей кислорода и углерода в поликристаллическом кремнии природного изотопного состава и обогащенном изотопом ^{28}Si , полученного различными методами. Проведено сопоставление результатов определения этих примесей оптическим методом с другими независимыми методами анализа. Определены условия ИК спектроскопического анализа образцов кремния, полученного осаждением из газовой фазы. Показано, что верхняя граница определяемых содержаний методом ИК спектроскопии в поликристаллическом кремнии составляет для примеси кислорода – $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, для примеси углерода – $2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Предел обнаружения составил для примеси кислорода $8 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при толщине образца 0.5 см, для примеси углерода $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при толщине образца 0.2 см.

Совместно с Нижегородским ГУ разработана методика хромато-масс-спектрометрического определения примесей в силане высокой чистоты. Для анализа использован хромато-масс-спектрометр Agilent 6890/5973N с ионизацией электронным ударом и квадрупольным масс-анализатором. Разделение примесей осуществляли в капиллярной PLOT колонке GS-Gaspro 60м x 0,32 мм. Дозирование пробы силана в колонку осуществляли автоматическим двухпозиционным краном-дозатором “Valco EH2C6WEZPH-CER5”, функционирующим в атмосфере защитного газа-гелия. Объем вводимой газообразной пробы составлял 50 мкл при давлении 1 атм. Хромато-масс-спектрометрическое определение примесей проводили с применением режима

селективного ионного мониторинга по наиболее интенсивным линиям масс-спектров примесей. Пределы обнаружения различных классов веществ составили: для постоянных газов $7 \cdot 10^{-6}$ – $4 \cdot 10^{-6}$ мол.%, для углеводородов C_1 – C_4 $6 \cdot 10^{-6}$ – $8 \cdot 10^{-7}$ мол.%, для примесей гидридов $1 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-7}$ мол.%, для алкилсиланов $9 \cdot 10^{-7}$ – $4 \cdot 10^{-7}$ мол.%, для фтор- и хлорорганических веществ $1 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-7}$ мол.%. Достигнутые пределы обнаружения примесей находятся на уровне лучших мировых, для фторорганических веществ они получены впервые.

Проведена хромато-масс-спектрометрическая идентификация примесей в сероводороде высокой степени чистоты. Использован прибор Agilent 6890/5973N с ионизацией электронным ударом и квадрупольным масс-анализатором. Расшифровку масс-спектров, полученных в режиме регистрации полного ионного тока, проводили с использованием библиотеки NIST 98 объемом 129136 масс-спектров. Для повышения надежности идентификации использована функция “Review Peak Purity”, входящая в состав программного обеспечения прибора. Разделение примесей осуществляли в капиллярных колонках с модифицированным силикагелем и порпаком Q. В образцах высокочистого сероводорода обнаружены примеси N_2 , O_2 , Ar, CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6 , *i*- C_4H_{10} , *n*- C_4H_{10} , PH_3 , AsH_3 , COS, CS_2 , CH_3SH . Примеси фосфина, арсина, пропана и метилмеркаптана идентифицированы впервые.

ИХ ДВО РАН. Предложены способы определения микропримесей в кремнийсодержащих материалах природного и искусственного происхождения (1), в различных по окраске благородных опалах (2) с использованием фторидной пробоподготовки с применением гидрофторида аммония и последующим пиролизом образующихся фторидных соединений. Способ позволяет определять содержание микропримесей от $1 \cdot 10^{-6}$ до 1 % (1) и от 10^{-5} до 1% (2). Анализ проводился с помощью методов AAS, ICP и TXRF.

На кафедре АХ СПбГУ выбраны условия устранения мешающего влияния ионов Fe(III), Cu(II) и Ni (II) при атомно-абсорбционном определении палладия путем введения стадии экстракционно-хроматографического отделения палладия(II) от мешающих элементов из соляно-серноокислых растворов. Разработана схема атомно-абсорбционного с электротермической атомизацией определения палладия, включающая его предварительное экстракционно-хроматографическое концентрирование.

Томский ГУ, кафедра ФАХ. Разработаны методики определения рения в катализаторах методом прямой вольтамперометрии, в минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии. Проведены определения содержания рения в

молибденовых, медных и медно-никелевых рудах и рудных концентратах и золоторудном минеральном сырье, в шлаках и шламах медно-никелевого производства, в руде вулкана «Кудрявый», в алюмо-платино-ренийевых и никель-ренийевых катализаторах.

ИОС УрО РАН. Синтезированы новые карбоксиэтилированные амины. совместно с *Институтом металлургии УрО РАН* они исследованы в качестве аналитических реагентов. Разработан способ флуориметрического определения меди в водных растворах. Получено положительное решение о выдаче патента на изобретение.

Благородные металлы

С 9 по 13 октября 2006 г. в Москве проходила XVIII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов после длительного перерыва (предыдущее XVII Черняевское совещание проходило в Москве в 2001 г.) Организаторы конференции – ИОНХ РАН и МГАТХТ им. М.В. Ломоносова. Доклады, представленные на секции аналитической химии платиновых металлов, стали своеобразным отчетом аналитиков, работающих в этой области. В данном разделе использованы, в основном, материалы конференции.

По методам вскрытия и концентрирования наибольшее число работ посвящено методам сорбции с использованием различных сорбентов: ПОЛИОРГС, химически модифицированных силикагелей, полимерных хелатных сорбентов. Из других методов концентрирования представлены экстракция и пробирная плавка на никелевый штейн.

В ГЕОХИ РАН предложены новые способы пробоподготовки для определения благородных металлов современными инструментальными методами, включающие микроволновое и динамическое концентрирование благородных металлов комплексобразующими сорбентами. Определены условия концентрирования и разработаны комбинированные ЭТААС, АЭС-ИСП и РФА методы определения благородных металлов в природных и промышленных объектах. Установлено, что полное концентрирование Au(III), Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ir(IV) и Ru(IV) мелкодисперсным сорбентом ПОЛИОРГС 4 с группами 3(5)-метилпиразола в условиях микроволнового нагрева при 130°C достигается из растворов 1М HCl и 1М HNO₃ за 15 мин. Разработана методика группового концентрирования благородных металлов сорбентом ПОЛИОРГС 4 под воздействием микроволнового излучения. Для динамического концентрирования благородных металлов предложены нетканые волокнистые «наполненные» материалы в виде фильтров, содержащих в качестве наполнителей комплексобразующие сорбенты ПОЛИОРГС. Разработаны способы динамического концентрирования благородных металлов волокнистыми «наполненными» сорбентами ПОЛИОРГС с метилпиразольными

и амидоксимными группами для их использования в комбинированных методах определения. Комбинированные методы, включающие микроволновое и динамическое сорбционное концентрирование благородных металлов, применены при анализе СО состава, природных, технологических и других объектов.

В ИГЕМе продолжаются работы по синтезу полимерных хелатных сорбентов (ПХС) и их применению для концентрирования платиновых металлов. Новые ПХС на основе сополимера стирола с дивинилбензолом и различными ароматическими и гетероциклическими молекулярными фрагментами, введенными в полимерную матрицу, обеспечивают избирательное количественное выделение ($R = 95-100\%$) и концентрирование платиновых металлов на уровне содержаний $10^{-4} - 10^{-7} \%$.

В Институте «Гипроникель» проведены исследования по использованию пробирной плавки на никелевый штейн для анализа сульфидных медно-никелевых руд и продуктов их переработки методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и искровой абляцией. Такой комбинированный метод является перспективным, т.к. позволяет разработать унифицированную методику анализа для объектов, различающихся как по химическому составу, так и по содержанию благородных металлов ($10^{-3} - 10^{-7} \%$).

В ИНХ СО РАН продолжаются исследования по использованию окислительного фторидного разложения при определении благородных металлов в различных геологических и технологических материалах (в частности, углеродсодержащих). Изучены вопросы представительности проб сложных геохимических объектов и руд.

Методы анализа. Наибольшее число исследователей используют атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно связанной плазмой. Другие методы, представленные на секции аналитической химии – атомно-абсорбционные, нейтронно-активационные, рентгенофлуоресцентные, электрохимические и кинетические.

В ГЕОХИ РАН разработаны тест-методы для определения платиновых элементов в объектах окружающей среды с целью экологического мониторинга. Изучено комплексообразование Pt(II), Pt(III), Pt(IV) с гетероциклическими соединениями на основе роданина и тиопропиороданина с целью разработки прямых и экспрессных методов определения платины в форме различных ацидокомплексов. Впервые проведено сравнительное изучение реакций комплексов платины на основе неорганических кислот, которые наиболее часто применяются на разных стадиях переработки природных и промышленных материалов, содержащих платиновые металлы, и аффинажа. Установлено, что в зависимости от природы лиганда и степени окисления центрального атома в

исходных комплексах платины различны условия протекания, кинетика, чувствительность и избирательность цветных реакций с органическими реагентами. Реакции хлоридного комплекса Pt(IV) сильно ускоряются в присутствии восстановителей, в то же время влияние последних на реакции сульфата и фосфата платины незначительно. Наибольшая чувствительность и кинетическая активность отмечена для фосфатного, сульфатного комплекса Pt(III) и хлоридного комплекса Pt(II). На основании анализа спектрофотометрических данных сделано предположение о структуре образующихся комплексов. Впервые разработаны прямые экспрессные и высокочувствительные методы спектрофотометрического определения платины в форме сульфатных и фосфатных комплексов. Методы имеют большое практическое значение, т.к. большинство методов определения применимо лишь к анализу хлоридных форм и анализ других систем предполагает перевод исходных форм в хлоридные.

Электрохимические методы пока еще недостаточно широко используются в аналитической практике заводских лабораторий, но они являются весьма перспективными, особенно для высокоточного определения больших содержаний платиновых металлов. **В ИОНХ РАН** электрохимические методы используются для исследования сложных редокс-процессов в растворах комплексных соединений платиновых металлов. **В ГЕОХИ РАН** продолжаются исследования по потенциостатической кулонометрии, разработаны методики определения высоких содержаний благородных металлов (Au, Pt, Pd) в сплавах сложного состава с погрешностью 0,1 – 0,5%. **В Томском ПУ** разработаны методики инверсионно-вольтамперометрического определения благородных металлов в рудах и породах различного состава. Для устранения мешающего влияния золота (III) на определение Pt, Pd, Rh использован фотохимический метод восстановления золота (III) железом (II), которое генерировалось в анализируемом растворе из железа (III) под действием УФ-облучения. В этом случае допустим 1000-кратный избыток Au в пробе (по отношению к содержанию платиновых металлов).

Стандартизация и обеспечение качества. Этим вопросам посвящен достаточно большой раздел секции «Аналитическая химия». Следует отметить работы **Гохрана России, МГАТХТ им. М.В. Ломоносова, ГНЦ РФ «Гиредмет» и ОАО «Иргиредмет»** по созданию новых национальных стандартов на методы анализа благородных металлов взамен устаревших. Разработаны и введены в действие 4 национальных стандарта на методы анализа платины, национальный стандарт «Драгоценные металлы и сплавы. Общие требования к методам анализа». Подготовлены проекты стандартов на методы анализа золота, серебра и палладия. Важной проблемой производства и аттестации СО

занимается *Уральский ГТУ*, в котором проведены исследования, посвященные особенностям создания СО состава растворов благородных и редких металлов и разработке ГСО рутения.

Резюме. Основные задачи на современном этапе:

- 1. Модернизация методов подготовки проб, разделения и концентрирования компонентов, особенно для материалов, содержащих Ir, Rh, Ru. Необходимо разрабатывать современные, более производительные методы (например, с использованием микроволнового разложения и др.).*
- 2. Повышение точности методов определения, особенно для больших содержаний благородных металлов. Перспективными представляются методы потенциостатической кулонометрии, кулонометрического и потенциометрического титрования, РФА, методики ИСП-МС, ААС.*
- 3. Необходимость разработок новых методов неразрушающего анализа и идентификации изделий из платиновых металлов, позволяющих надежно устанавливать содержание платиновых металлов, а также отличать подлинные изделия от подделок.*
- 4. Обеспеченность стандартными образцами состава. Необходимо иметь достаточно широкий набор стандартных образцов различных материалов, содержащих благородные металлы и аттестованных с высокой точностью.*
- 5. Внедрение лабораторно-информационных систем в систему менеджмента аналитических лабораторий.*

Природные и синтетические органические вещества, элементорганические соединения, полимеры

Природные вещества. *Архангельский государственный технический университет.* Разработаны методы дифференцированного изучения кислотно-основных равновесий с участием природного лигнина, определены константы кислотности структурных фрагментов макромолекул в смесях воды с диполярными апротонными растворителями. Выявлен механизм дифференцирующего влияния растворителя на кислотность фенольных структур, определены вклады различных типов взаимодействия в общий эффект среды. Полученные результаты использованы для совершенствования методов функционального анализа препаратов нативных и технических лигнинов.

Лаборатория микроанализа НИОХ СО РАН. В результате проведения фитохимических исследований растительного сырья методом газовой и жидкостной хроматографии получены спектрально-хроматографические характеристики (индексы

удерживания, УФ- и масс-спектры) и хроматографические профили для важнейших биологически активных соединений, принадлежащих к группам флавоноидов, антоцианов, лигнанов, оксикоричных кислот, катехинов, стероидов, флаволигнанов, капсоиноидов, жирных кислот, терпеноидов, моносахаридов, витаминов и др. Разработаны подходы для установления подлинности и качества препаратов из растительного сырья.

ИНХ СО РАН. Разработана методика определения монометилртути в природных и биологических объектах с пределом обнаружения 0,1 нг и погрешностью определения 0,15-0,25 методом термического анализа с атомно-абсорбционным детектированием.

Институт экспериментальной метеорологии “Тайфун”, г. Обнинск.

Для определения ароматических углеводов в воде и почве использована пиролитическая ячейка. Оптимизированы условия пиролиза жидких и твердых образцов. Полученную смесь газов вводили в хроматограф и по выходе из хроматографической колонки разделяли на два потока для анализа с использованием пламенно-ионизационного и фото-ионизационного детекторов. Использование двух детекторов, работающих в параллельном режиме, позволило существенно облегчить идентификацию пиков при анализе сложных веществ.

ГЕОХИ РАН. Для идентификации этилового спирта, получаемого синтетическим путем, наиболее показательным признаком является присутствие 2-бутанола. В спирте, получаемом на основе продуктов брожения, этот компонент отсутствует, в этом случае показательно присутствие ацетона и кротонового альдегида.

ЦКП Волгоградского ГТУ. Проведено детальное исследование кинетики образования полиамидокислот (ПАК) на основе диангирида 3,4,3',4' - тетракарбоксифенилоксида и несимметричных адамантансодержащих диаминов калориметрическим методом. Проведена количественная оценка реакционной способности вышеуказанных диаминов во взаимосвязи с их химическим строением. Выявлена кинетическая неоднородность функциональных групп несимметричных адамантиленароматических диаминов. Определены пути целенаправленного синтеза адамантансодержащих (со)полиимидов с повышенной химической устойчивостью при сохранении на высоком уровне других важнейших эксплуатационных характеристик.

Синтетические вещества и материалы. Объединенная аналитическая лаборатория ННГУ – SHIMADZU, ИХВВ РАН. Для контроля состояния воздушной среды при производстве материалов для электроники и оптических волокон в присутствии алкилов металлов, фреонов, некоторых хлоридов, гидридов, включая

изотопообогатенные молекулы, возможности хроматографического анализа ограничены. Для решения этих задач использован газовый хроматограф с фотоионизационным и пламенно-ионизационным детекторами и детектором электронного захвата. Наилучшие результаты получены при использовании капиллярных колонок Poropak Q и GasPro. Для определения неорганических хлоридов, алкилов металлов и фреонов использовали газожидкостную адсорбционную хроматографию. Метод хромато-масс-спектрометрии использован для идентификации примесей. Разработана технология производства СО для контроля воздушной среды.

ИОНХ РАН. Трихлорсилан является основным сырьевым материалом для получения поликристаллического кремния. Присутствие углеродсодержащих примесей крайне отрицательно влияет на качественные показатели конечного продукта. Наиболее сложной является проблема определения низкокипящих примесей – дихлорсилана, метилдихлорсилана, этилхлорида и собственно углеводородов. Пики указанных веществ на хроматограммах, получаемых на газовых хроматографах, как правило, перекрываются. Для решения этой проблемы предложено использовать хроматомасс-спектрометры, снабженные капиллярной колонкой HP-5 (5% дифенила и 95% диметилполисилоксана) размером 30 м x 0,320 мм x 0,25 м. В качестве внутреннего стандарта использован 1,2-дихлорэтан. Методика позволяет определять углеродсодержащие примеси до 10^{-5} % (масс.).

Разработана проточно-инжекционная со спектрофотометрическим детектированием методика определения аллоксана, основанная на его способности генерировать реакционноспособные кислородсодержащие соединения в присутствии тиолов, таких, как L-цистеин, глутатион, унитиол. Образующиеся в физиологических условиях соответствующие формазаны детектируются спектрофотометрическим методом. Методика позволяет определять 0,04–2,50 мМ аллоксана ($s_r=0,01-0,1$) в автоматическом режиме.

Кузбасский ГТУ. Для определения муравьиной кислоты и смешанных ангидридов в продуктах окисления органических веществ, когда прямое их хроматографическое определение затруднено присутствием перекисных и других продуктов окисления, предложено модифицировать аналитическую матрицу путем перевода смешанных ангидридов и муравьиной кислоты действием бензилового спирта и уксусного ангидрида в пиридине в соответствующие бензиловые эфиры. Реакция протекает при нормальных условиях в течение суток через образование смешанного ангидрида за счет взаимодействия муравьиной кислоты с уксусным ангидридом и последующим

образованием бензилформиата. Предел обнаружения муравьиной кислоты, например, в окисленном циклогексане при $s_r = 0,34$ составляет $2 \cdot 10^{-5}$ М. Разработанная методика позволяет также количественно оценить содержание смешанных ангидридов в продуктах окисления.

Разработана методика спектрофотометрического определения пероксида водорода и перекисных соединений карбоновых кислот в продуктах органического синтеза, основанная на способности каталазы разрушать перекисные соединения. Для предотвращения дезактивации каталазы реакцию проводят в присутствии серосодержащих соединений (дифенилсульфид, дифенилсульфоксид и др.). Определение пероксида водорода в анализируемом образце проводят по разности между его содержанием до и после обработки каталазой в присутствии серосодержащих соединений. В качестве реагента использовано сочетание ионов Fe^{2+} и N,N'-диметил-1,4-бензодиамина. Содержание пероксикислот определяют методом газо-жидкостной хроматографии в виде продуктов окисления диметилсульфида пероксикислотами (дифенилсульфоксид и дифенилсульфон).

МГУ. Разработана высокочувствительная методика определения анилина в воде на основе реакции азосочетания анилина с тетрафторборатом 4-нитробензолдиазония. Сорбционное концентрирование образующегося азосоединения осуществляли на полиуретановых пленках. Определены оптимальные условия: время контакта фаз – 40 мин, $C_{\text{реагента}} = 5 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{Na_2CO_3} = 0,2$ М; $\lambda_{\text{max}} = 520$ нм. В присутствии катионоактивных ПАВ предел обнаружения анилина может быть увеличен на порядок. Для устранения мешающего влияния железа (III), алюминия и других примесей определение проводили в присутствии лимонной кислоты.

Ион-парная хроматография позволяет одновременно определять несимметричные диметилгидразины и продукты их деструкции, представляющие группу токсических веществ других классов органических соединений, с одновременным применением амперометрического (АД) и спектрофотометрического (СД) детекторов. Показано, что этот метод применим для определения (в скобках указаны пределы обнаружения) несимметричного диметилгидридина (2 мкг/л, АД), гидразина (0,2 мкг/л, АД), метилгидразина (0,5 мкг/л, АД), тетраметил-2-тетразина (4 мкг/л АД; 1 мкг/л СД), нитрозометиламина (0,6 мкг/л СД).

Для определения природных и синтетических катехоламинов амперометрическим методом использованы “ионные жидкости”, представляющие собой низколетучие и малотоксичные материалы. На поверхность графитовых электродов наносили пасту, состоящую из 40 % спектрально чистого углерода и 60 % “ионной жидкости” 1-бутил-3-

метилимидазолий-гексафторфосфата. Электрод сравнения покрывали Ag/AgCl-пастой. Максимумы окислительно-восстановительной реакции соответствуют 0,502 В (адреналин), 0,314 В (допамин) и 0,282 В (добутамин). Изучена зависимость аналитического сигнала от природы “ионных жидкостей”, качества и количества используемой композиции, температуры, pH, природы электролита.

Исследовано влияние 3-(4-толилазо)-фенилборной кислоты на поведение “ионных жидкостей” на основе пластифицированного додецилэтилдифенилфосфоний бис[трифторметансульфоимида]. Показано, что 3-(4-толилазо)-фенилборная кислота способна специфично связываться с анионом салициловой кислоты. Использование указанной добавки способствует повышению селективности мембран и снижению определяемого минимума концентрации салициловой кислоты.

Казанский ГТУ. Для метода обращено-фазовой жидкостной хроматографии получены уравнения зависимости времени удерживания от величины констант кислотности производных 5,7-динитробензофуразана и нитробензофуразана при использовании в качестве подвижной фазы водно-органических растворов. Результаты исследований могут быть использованы для прогнозирования времени выхода соединений с различной кислотной функцией в процессе их идентификации на хроматограмме.

Башкирский ГУ. Для определения смеси полярографически активных и неактивных соединений вольтамперометрическим методом предложено использовать систему с разделенными ячейками в комплекте с электродами из сравнительно неселективных материалов, например, из золота. Показано, что в водных растворах с помощью этой системы отдельно определяются изомеры нитрофенола и нитроанилина при их совместном присутствии.

Кубанский ГУ. Разработана методика определения 1,1-диметилгидразина путем его превращения в диметилгидразон действием ароматического альдегида и последующей экстракцией органическим растворителем. Для определения могут использоваться спектрофотометрический метод, газовая и высокоэффективная жидкостная хроматография.

Омский ГУ. Для спектрофотометрического определения флокулянта (хлорида полидиаллилдиметиламмония) в воде исследованы 14 реагентов сульфоталеинового и ксантенового типов. Установлено, что наиболее чувствительным реагентом является эритрозин, образующий с флокулянтом ионный ассоциат. С целью исключения влияния мешающих веществ определение целесообразно проводить методом добавок. Изучено мешающее влияние ионов металлов и разработаны способы его устранения. Показана

возможность определения флокулянтов флуориметрическим методом, однако метрологические характеристики при этом сопоставимы с таковыми для спектрофотометрического метода.

ИОС УрО РАН. Разработана методика определения массовой доли морфолида трифторуксусной кислоты в СО методом ГЖХ. Диапазон определяемых концентраций – от 0,05 до 0,20 %. Средне-квадратичное отклонение не превышает 1,5%. При соблюдении всех регламентируемых условий относительная погрешность результатов измерения не превышает 20 % при $P=0,95$. Методика аттестована и внесена в реестр Центра сертификации и метрологии УрО РАН.

Наноматериалы. Компания LLC NeoTechProduc совместно СПбГУ и СПбГТУ. Разработаны методы аналитического контроля производства фуллеренов в электродуговом разряде. На первой стадии получения фуллерена-сырца содержание фуллеренов определяют спектрофотометрическим методом после его экстракции оксидом. Получены уравнения для расчета концентраций фуллеренов C_{60} и C_{70} . На второй и третьей стадиях (экстракция фуллеренов и разделение фракционной кристаллизацией) используют метод ВЭЖХ. В качестве элюента использую 40%-ные растворы ацетонитрила в толуоле (стационарная фаза – C_{18} , длина волны детектирования – 330 нм). После хроматографической очистки на четвертой стадии показана возможность оценки чистоты C_{60} и C_{70} масс-спектрометрическим методом.

Элементный анализ. МГУ. Разработана методика элементного (F, Cl, Br, P, S) анализа водных и органических растворов, основанная на высокотемпературной конверсии органических соединений в токе кислорода, абсорбции образующихся соединений и последующем определением методом ионной хроматографии. Предел обнаружения элементов составляет 10^{-10} – 10^{-9} % для водных растворов и 10^{-9} – 10^{-8} % для органических растворов. Методика может быть использована для контроля содержания элементов в продуктах нефтехимии.

В Институте монокристаллов НАНУ показано, что элементный анализатор EA-3000 EuroVector (Италия), позволяющий в автоматическом режиме одновременно определять в органических веществах H,C,N,S, а также в отдельном цикле – кислород, обеспечивает хорошее согласие между найденными и теоретическими содержаниями определяемых элементов и высокую воспроизводимость результатов ($s_r = 0,001-0,01$).

В лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН совместно с Омским ГУ проведены исследования по одновременному определению углерода, водорода, азота и серы в полифторароматических, полициклических, координационных и

полиметаллических кластерных соединениях, содержащих Hal, S, P, Li, Se, Mn, Co, Ni, Cu, W, Mo, Pb, Zn, Cd и т.д. с использованием элементного анализатора Euro EA3000. Решена задача определения серы в присутствии селена и высоких содержаний фтора в веществах. Разработана методика потенциометрического определения серы с помощью барий-селективного углерода.

Резюме. Анализ разработок отечественной аналитической химии в области анализа органических веществ и материалов и сравнение с мировым уровнем позволяет заключить, что по-прежнему остаются актуальными методы разделения, концентрирования и идентификации органических веществ. Основное внимание уделяется следующим направлениям анализа:

- совершенствованию хроматографических методов (модифицирование сорбентов, повышение их селективности, применения различных способов детектирования и их различного сочетания и т.д.);
- разработке методов модификации матрицы объекта с целью получения удобной аналитической формы определяемого соединения;
- повышению эффективности проточно-инжекционного анализа органических веществ;
- получению селективных мембран для электрохимических сенсоров;
- развитию и оптимизация методов элементного анализа.

Указанные направления соответствуют, а в некоторых случаях (например, теория и практика проточно-инжекционного анализа, оптимизация хроматографических и сорбционных методов) опережают мировой уровень. Достижениями отечественной аналитической науки являются использование наносистем в качестве амперометрических сенсоров в проточно-инжекционном анализе, “ионных жидкостей” в электрохимических сенсорах, получение спектрально-хроматографических характеристик важнейших биологически активных веществ и др. Вместе с тем необходимо отметить недостаточное внимание к анализу в полимерной химии - как на стадии получения полимеров, так и при их переработке, использовании и последующей утилизации. Однако в мировой практике этому вопросу также уделяется недостаточно внимания. Для анализа природных и синтетических органических объектов мало применяются тест-методы, разработке которых в последнее время уделяется много внимания.

Нефть и газ

ВНИИГАЗ. Подготовлены и находятся на утверждении стандарты газовой отрасли (СТО Газпром), посвященные определению состава нестабильного газового конденсата: «Конденсат газовый нестабильный. Методы определения компонентно-фракционного и группового углеводородного состава» и «Конденсат газовый нестабильный. Определение сероводорода и меркаптанов методом газовой хроматографии». Оба стандарта созданы на основе оригинальных методик анализа, разработанных в ООО «ВНИИГАЗ». Углеводородный состав допускается определять двумя методами. Классический подход основан на предварительном разгазировании пробы, газохроматографическом анализе по отдельности газа дегазации и дегазированного конденсата и сведении полученных данных. Более современный подход предусматривает прямой ввод в хроматограф нестабильного газового конденсата, находящегося под давлением до 12 МПа. В обоих случаях легкие компоненты пробы (постоянные газы, углеводороды C₁-C₅) определяют методом газодсорбционной либо газожидкостной хроматографии, а содержание тяжелых углеводородов (в виде группового (до C₁₂₊) либо фракционного (до 500 °С) состава) определяют методом капиллярной газовой хроматографии. Разработана методика индивидуального определения серосодержащих соединений в нестабильном газовом конденсате методом газовой хроматографии с использованием пламенно-фотометрического детектора. Разработанные подходы существенно превосходят используемые в настоящее время в газовой отрасли методики анализа и полностью соответствуют мировому уровню.

ИПЭЭ РАН. Разработана методика определения суммарного содержания полихлорированных бифенилов в минеральных маслах и других нефтепродуктах.

Воронежская ГТА. Разработан способ экспресс-идентификации автомобильных бензинов с применением мультисенсорной системы на основе пьезокварцевых резонаторов. Новизна разработки подтверждена материалами Роспатента, основные результаты опубликованы в журналах аналитической химии, Сенсор, Аналитика и контроль, Химия и химическая технология, прикладной химии, физической химии.

Биологические и медицинские объекты, фармацевтические препараты

МГУ. Разработан способ хромато-масс-спектрометрического определения заданных летучих и среднелетучих органических соединений в выдыхаемом воздухе.

Показана возможность определения пefлoксaцинa в мoчe мeтoдoм синхрoннoй флуoримeтрии бeз пpeдвapитeльнoгo oтдeлeния мaтpицы.

Пoдoбpaны ycлoвия хeмилюминeсцeнтнoгo, cпeктрoфoтoмeтpичecкoгo и тepмooптичecкoгo oпpeдeлeния цитoxрoмa *c*, eгo aктивнoй фoрмy и eгo нитpозильнoгo кoмплeкca. C пoмoщью хeмилюминeсцeнтнoгo мeтoдa вoзмoжнo oпpeдeлeниe aктивнoй фoрмy цитoxрoмa *c*. Тaкжe пoдoбpaны ycлoвия для cпeктрoфoтoмeтpичecкoгo oпpeдeлeния цитoxрoмa *c* пo eгo мaлoинтeнсивнoй пoлoce пoглoщeния пpи 695 нм, чтo являeтcя eдинcтвeннoм вapиaнтoм oпpeдeлeния фoрмy цитoxрoмa *c* c oслаблeннoй Fe-S(Met-80) cвязью.

Для oпpeдeлeния oбъeмa циркyлиpyющeй кpoви (OЦK) нeпocpeдcтвeннo в тoкe кpoви живoгo чeлoвeкa фoтoмeтpичecким мeтoдoм c цeлью зaмeны дopoгoгo кpacитeля индoциaнинoвoй зeлeнoй изyчeны мeтилeнoвoй синий, бpиллиaнтoвoй зeлeнoй, кpистaлличecкий фиoлeтoвoй, синий Эвaнca и индигoкapмин. Иccлeдoвaны двyxкoмпoнeнтнe cистeмy кpacитeлeй в вoднoй pacтвopax и пpeдлoжeны ycлoвия oпpeдeлeния кaждoгo из кoмпoнeнтoв. Иccлeдoвaниe индивидyaльнoй кpacитeлeй и их смeceй в пpoтoчнoй cистeмe, мaкcимaльнo пpиблизeннoй к cистeмe пepeливaния кpoви, нe выявилo пpинципиaльнoй oтличий мeждy ycлoвиями aнaлизa в пoтoкe и cтaтичecкoй ycлoвиях. Пoкaзaнo, чтo вoзмoжнo диффeрeнциaльнo фoтoмeтpичecкoe oпpeдeлeниe мeтилeнoвoгo синeгo и кpистaлличecкoгo фиoлeтoвoгo нa фoнe кpoви.

Пpeдлoжeнa мeтoдoлoгия paзpaбoтки aнaлитичecкoй мeтoдик, oснoвaннoй нa жидкocтнoй xрoмaтoгpaфии и кaпилляpнoм элeктpoфopeзe и иcпoльзyeмoй для диaгнoстики пo измeнeнию cocтaвa нyклeозидoв в кpoви, тepaпeвтичecкoгo мoнитopингa лeкapствeннoй вeщecтв и иccлeдoвaний пpи paзpaбoткe лeкapствeннoй cpeдcтв и пpoтoкoлoв лeчeния. Мeтoдoлoгия пoзвoляeт paзpaбaтывaть (или aдaптиpoвaть имeющeяcя) мeтoдикы oпpeдeлeния микpoкoличeств вeщecтв и yстpaнять мeшaющee влияниe мaкpoкoмпoнeнтoв.

Paзpaбoтaн cпoсoб oпpeдeлeния oргaничecкoй микpoпpимeceй в фapмaцeвтичecкoй пpeпapaтax, oснoвaннoй нa cвepхкpитичecкoй флюиднoй экcтpaкции и xрoмaтoгpaфичecкoм aнaлизe вceгo экcтpaктa мeтoдoм ГХ/МС.

Paзpaбoтaнa мeтoдикa oпpeдeлeния пpимeceй в тaблeткax «Вaлидoл» мeтoдoм гaзoжидкocтнoй xрoмaтoгpaфии. Пpи aнaлизe мoдeльнoй смeceй, coдepжaщиx дeйcтвyющeй и вce вcпoмoгaтeльнe вeщecтвa тaблeтoк, пoдтвepждeнa дocтoвepнocть пoлyчaeмoй рeзyльтaтoв. Пpeдлoжeннaя мeтoдикa включeнa в нopмaтивнyю дoкyмeнтaцию нa вьпyскaeмeй тaблeткe.

Разработаны экспрессные методики одностадийного анализа нового отечественного препарата от простуды «Инфлюнорм» и многокомпонентного препарата от простуды «Максидол» методом ВЭЖХ, позволяющие определять все действующие вещества препаратов, включая аскорбиновую кислоту.

Предложена методика качественного анализа нового многокомпонентного лекарственного препарата «Пассифит» с использованием ГЖХ, позволяющая достоверно обнаруживать некоторые компоненты растительного происхождения и вспомогательные вещества.

Новые варианты методов капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) и мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ) применены для определения водорастворимых витаминов (С, В₁, В₂, В₆, В₁₂, РР). Разработанные методы характеризуются высокой точностью. Предел обнаружения витаминов составляет 2-5 мкг/мл, диапазон определяемых концентраций 5-200 мкг/мл. Разработаны и оптимизированы методики определения витаминов в лекарственных формах и биологических жидкостях, позволяющие применять их практически без адаптации с использованием микрочипов для капиллярного электрофореза. Проведено определение витаминов в лекарственных препаратах «Каптоприл», «Дигоксин» и «Хондротин» в образцах плазмы крови человека.

Омский ГУ. Разработаны методики спектрофотометрического определения анальгина, хинина, папаверина, кофеина, дибазола в многокомпонентных лекарственных препаратах без дополнительных разделений по собственному поглощению этих веществ в УФ-области. Для повышения точности определения микрокомпонентов анализ по методу Фирордта выполняется на нескольких наборах аналитических длин волн. Методики основаны на применении ранее предложенной математической модели и нового критерия выбора аналитических длин волн. Методики использованы для экспрессного анализа ряда лекарственных таблетированных препаратов. Точность результатов удовлетворяет фармакопейным требованиям.

На кафедре химии Саратовского ГАУ титриметрическим методом с индигокармином определено содержание суммы фенольных соединений в листьях древесных пород основных архитектурно-ландшафтных ансамблей Саратова: тополь черный ($2,63 \pm 0,16$ мг/100 г в.с.м.), каштан конский ($1,94 \pm 0,12$ мг/100 г в.с.м.), береза повислая ($1,80 \pm 0,11$ мг/100 г в.с.м.). Выявлены породы, наиболее устойчивые к воздействию стрессов.

Саратовский ГУ, кафедра АХ и ХЭ. Разработаны методики флуориметрического определения энрофлоксацина в плазме куриц после их кормления антибиотиком, выявлена динамика изменения концентрации антибиотика в крови во времени. Разработана методика раздельного и совместного определения гистамина и серотонина в моче, основанная на сочетании метода ТСХ и последующего денсиметрического или флуориметрического определения. *Совместно с Саратовским ГМУ* разработаны методики ионометрического определения антибиотиков пенициллинового ряда и цефалоспоринов в смешанной слюне больных при различных патологиях. Установлены корреляции между содержанием антибактериальных препаратов в сыворотке крови и жидкости ротовой полости. Разработаны методики определения катионных ПАВ в фармпрепаратах.

СПбГУ, кафедра АХ. Разработана методика элементного анализа аэрозолей в выдыхаемом воздухе для целей медицинской диагностики.

На кафедре АХ Воронежского ГУ совместно с кафедрой органической химии Воронежской ГТА сформулированы подходы к экстракционно-хроматографическому выделению полифенольных соединений из рябины, каркаде, ежевики, черной смородины, облепихи, черноплодника, косточек винограда. Отработана методика разделения и выделения флавоноидов и антоцианов с использованием колоночной хроматографии. При помощи методов УФ- и ИК-спектроскопии, а также методов планарной хроматографии идентифицированы соединения, относящиеся к флаванонам и антоцианам. Отработана методика спектрофотометрического определения рутина, кверцетина, гесперидина в водно-этанольных растворах. Определены равновесные и кинетические закономерности сорбции указанных веществ анионитом АВ-17 и сорбентом Стиросорб. Отмечено, что сорбция флавоноидов и антоцианов зависит от пористости сорбента, процентного содержания этанола и структуры пигментов. Исследования образцов сорбентов, насыщенных кверцетином, рутином, методом ИК-спектроскопии показали, что сорбция флавоноидов, антоцианов и сапонинов происходит предпочтительно по необменному механизму (за счет молекулярного поглощения). Разработан экстракционно-хроматографический метод выделения сапонинов и олеаноловой кислоты из отходов свеклосахарного производства (жома, сточных и промывных вод, обрезков и хвостов сахарной и столовой свеклы). Полученные сапонинсодержащие препараты исследованы на фармакопейную активность. Установлено, что они обладают адаптогенным, тонизирующим свойствами (подобно женьшеню, заманихе, левзеи, элеутерококку). Получено два патента РФ по данной проблеме.

На кафедре АХ Воронежского ГУ изучены адсорбционные свойства сорбентов типа Стиросорб с целью возможности их использования при концентрировании сильнодействующих лекарственных средств (аминазина, дипразина, фенобарбитала, папаверина). Рассмотрены кинетические закономерности сорбции гетероциклических соединений на Стиросорбах, определены соответствующие значения коэффициентов диффузии. Обсуждается влияние рН и ионной силы на сорбцию лекарственных веществ. Рассчитаны коэффициенты распределения и степень извлечения исследуемых веществ на полимерных сорбентах. Рассмотрена взаимосвязь между характеристиками сорбентов и эффективностью концентрирования. Исследована десорбция веществ метиловым, этиловым спиртом, хлороформом. Изучено влияние природы экстрагента, объема органического растворителя на процесс десорбции. С помощью метода ИК-спектроскопии выявлен характер взаимодействия гетероциклических соединений со Стирособом, изучено состояние воды в исследуемых сорбентах. Для выяснения механизма сорбции проведено компьютерное моделирование структур «ксенобиотик – сорбент». С применением комплекса программ Gaussian проведен расчет параметров водородной связи в оптимизированных структурах, констант равновесия химических реакций. В работе сделан вывод об участии воды во взаимодействии сорбент-сорбат.

Продолжены исследования в области экстракции аминокислот и водорастворимых витаминов. Для экстракции ароматических аминокислот применены водорастворимые полимеры поли-N-виниламидного ряда (поли-N-винилпирролидон, поли-N-винилкапролактан, поли-N-винил-N-метилацетамид). Методами УФ- и ИК-спектроскопии изучен состав и строение комплексов аминокислот и полимеров, предложены схемы взаимодействия компонентов в экстрактах. Применение синтетических водорастворимых полимеров позволяет проводить безреагентную реэкстракцию аминокислот – при нагревании системы до 30 °С полимеры осаждаются, аминокислоты остаются в водном растворе. Максимальные количественные характеристики достигаются в системах с поли-N-винилпирролидоном (степень двукратного извлечения аминокислот 95-97 %). Для экстракции аскорбиновой и никотиновой кислот применены бинарные смеси растворителей (спирты и алкилацетаты). При этом коэффициенты распределения витаминов возрастают в 2-5 раз по сравнению с экстракцией индивидуальными растворителями. Установлен синергетический характер распределения витаминов, рассчитаны коэффициенты синергетности, сольватные числа и константы образования молекулярных комплексов аскорбиновой и никотиновой кислот с компонентами смеси растворителей.

ИГХ СО РАН, г. Иркутск. Разработанная ранее методика рентгенофлуоресцентного определения Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Rb, Zr, Ba, Pb в образцах растений на спектрометре S4 Pioneer применена при исследовании различных растительных материалов. Результаты РФА частей хвойных растений – хвои, веток, шишек сосны и кедра использованы для изучения неоднородности распределения элементов в этих частях растений в зависимости от места отбора образцов (регионы Иркутской области, Чехия) и для оценки экологической ситуации Усольского района, г. Тайшета, Приольхонья. Изучено распределение химических элементов между разными частями растения *Neomerocallis minor* (корневищем, стеблем, листьями, цветками) в связи с исследованием возможности его использования в лечебных целях.

ИНХ СО РАН. Разработана атомно-эмиссионная методика анализа животных тканей без минерализации и растворения проб с возбуждением спектров в двухструйном дуговом плазмотроне. Методика позволяет определять до 20 микроэлементов в фрагментах костей, печени, почек, мозга животных, в том числе крыс, и предназначена для выявления микроэlementозных нарушений различной этиологии.

Методом инверсионной вольтамперометрии определено содержание микроэлементов (Cu, Zn, Pb, Cd) у здоровых и больных лимфомой Ходжкина (ЛХ) людей. Обнаружено нарушение баланса между содержанием Cu и Zn в крови и моче больных. В частности, наблюдается выраженный дефицит Zn в крови и его избыток в моче. Для всех групп больных ЛХ выявлена недостаточная экскреция Cd и дефицит Pb в крови по сравнению с контрольной группой здоровых людей.

Сектор физико-химических методов экспертизы лекарственных препаратов ИКФ НЦЭСМП. Составляются проекты Общих фармакопейных статей для государственной фармакопеи XII издания по темам: Тонкослойная хроматография; Бумажная хроматография; Определение консервантов в органолептических препаратах методом ГЖХ; Газовая хроматография. Статьи прошли рецензирование в фармацевтических институтах Научного центра экспертизы средств медицинского применения и в настоящее время дорабатываются для включения в государственную фармакопею России XII издания.

Проводятся экспериментальные исследования по использованию планарной хроматографии для разделения оптически активных лекарственных препаратов. Опубликовано три обзора по анализу оптически активных лекарственных препаратов.

Проводятся исследования по использованию и хроматографическому анализу жирных растительных масел. В работе используется газовая и планарная хроматография, а также общие фармакопейные методики идентификации, определения кислотности,

йодного числа, фитостеринов, растворимости, показателя преломления, кислотного числа, перекисного числа, содержания воды, осадка и др. В отдельных жирных растительных маслах определена антиоксидантная активность амперометрическим методом на приборе "Яуза АА-01", выпущенном НПО "Химавтоматика". Получены существенные различия в антиоксидантной активности (АОА) масел. При этом масло, обогащенное витаминами, имеет очень высокую АОА.

Созданы практические рекомендации (~ 100 листов) по применению тонкослойной хроматографии для анализа лекарственных препаратов.

Институт монокристаллов НАНУ. Изучено влияние условий пробоподготовки и полярографирования на метрологические характеристики вольтамперометрического определения примесей Zn, Cd, Pb, Cu, Tl в биологических материалах. Разработаны методики анализа медицинского препарата Gadopentetate Dimeglumine Injection: определения 15 микропримесей при помощи атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым источником возбуждения, а также примесей кальция и магния при помощи эмиссионной фотометрии пламени.

НПО «Химавтоматика», г. Москва. Разработана методика определения антиоксидантов в пищевых продуктах и напитках (безалкогольные, алкогольные напитки, пищевые продукты, БАДы, чай, вино, стевииол, мед, фрукты, ягоды, овощи и др.). Методика передана на аттестацию во ВНИИМ. Совместно с больницей №20 разработана методика определения гомоцистеина в плазме человека на жидкостном хроматографе «ЦветЯуза» с амперометрическим детектором для ранней диагностики сердечно-сосудистых заболеваний *Совместно с кафедрой АХ МГУ и Московским онкологическим институтом им. П.А. Герцена* разработана методика определения измененных нуклеозидов в моче методом ВЭЖХ для ранней диагностики рака молочной железы.

Подготовлен обзор «Ионная хроматография в фармацевтике» (*совместно с Центром по контролю лекарственных средств*) для журнала «Фармацевтическая промышленность». *Совместно с Институтом геронтологии* проведена работа по определению антиоксидантного статуса человека.

Пищевые продукты и корма

Омский ГУ. Разработана методика одновременного определения шести водорастворимых витаминов группы В методом ВЭЖХ (сорбент Purospher RP-18e, градиентный режим элюирования, детекторы - УФ- и флуоресцентный). Оптимизированы

условия спектрофотометрического определения тех же витаминов по методу Фирордта в четырех и пятикомпонентных смесях с использованием нескольких наборов аналитических длин волн, разработана соответствующая методика анализа смесей. Обе методики применены к анализу добавок к кормам (премиксов), содержащих индивидуальные витамины на уровне 0,3 – 5,0 мг/г. Результаты хроматографического и спектрофотометрического определения каждого витамина совпадают с точностью до 5–15 % отн.

Саратовский ГУ, кафедра АХ и ХЭ. Разработаны методики отдельного и совместного определения гистамина и серотонина с о-фталевым альдегидом и флуорескамином в присутствии мицелл ПАВ или циклодекстринов в рыбных продуктах и винах, основанные на сочетании метода ТСХ и последующего денсиметрического или флуориметрического определения.

НТЦ «Хроматография». Разработана и аттестована методика определения антиоксидантов в пищевых продуктах, напитках, БАДах амперометрическим методом на приборе «ЦветЯуза-01-АА».

На кафедре АХ Воронежского ГУ методом ХБ определен качественный состав цветных веществ в сахарных сиропах, полученных из сорго. Установлено наличие меланоидинов, карамелей, и ПЩР. Показано, что цветные вещества сорго аналогичны цветным веществам свекловичного сахара. *Совместно с кафедрой химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета* проведены исследования по определению фосфолипидов и сквалена методами ИКС, газовой и тонкослойной хроматографии. Разработана методика определения сквалена методом ГХ. Определено содержание сквалена в некоторых растительных маслах, широко используемых в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности. Проведено сравнение методик определения фосфолипидов и сквалена различными методами. Совместно с кафедрой химии Воронежского ГАУ ведутся исследования по определению газов и паров органических веществ (ацетон, толуол и м-динитробензол), а также распознаванию запахов сложных объектов, в том числе различных сортов чая, кофе и табака, запахов свежего и прокисшего молока, йогурта и кефира, с помощью набора полупроводниковых сенсоров. Решаются задачи факторного анализа (сравнение запахов), дискриминантного анализа (распознавание запахов), корреляционного анализа (оценка интенсивности запахов). Обработка результатов с помощью метода главных компонент, а также с помощью искусственных нейронных сетей, используемый набор сенсоров на основе SnO₂ с различными легирующими добавками и с полимерными газоразделительными

покрытиями, а также на основе In_2O_3 могут быть эффективно использованы для анализа паров органических веществ.

В Воронежской ГТА разработаны новые способы:

- оценки уровня микробиологической порчи полуфабрикатов и готовых изделий макаронного производства;
- установления фальсификации йогуртов путем добавления искусственных ароматизаторов и начала порчи;
- фиксирование нарушений технологии производства восстановленных соков и нектаров, фальсификации их разбавлением.

Создан банк стандартов системы «пьезоэлектронный нос» на основные пищевые ароматизаторы (соки, молочные продукты, напитки).

Установлены качественные и количественные различия в аромате сырого, вареного, копченого куриного и перепелиного мяса, бульона с применением мультисенсорного пьезосорбционного детектора.

В лаборатории массовых анализов Воронежского ГАУ совместно с кафедрой органической химии Воронежской ГТА разработаны основанные на цифровых технологиях сканерметрическая и фотографическая методики контроля качества животных и растительных жиров, экстрактов растительных пигментов, фруктозо-глюкозных сиропов по их цветности.

На кафедре химии Саратовского ГАУ изучено влияние фурилзамещенных и гетероциклических мочевин, ионов свинца (II) и их 25 различных сочетаний для предпосевной обработки семян на содержание общего азота, количество и качество клейковины в зерне яровой пшеницы в Саратовском районе Саратовской области. Показано, что в присутствии 10^{-3} - 10^{-5} М ионов свинца (II) содержание белков в зерне снижается (от 2,33г/100 г воздушно-сухой массы до 2,07 г/100 г в семенном материале). Содержание общего азота в зерне при использовании фурилзамещенных и гетероциклических мочевин увеличивается от 2,28г/100 г до 2,63 г/100 г, а также нивелируется действие ионов свинца.

Кубанский ГУ. Изучено поведение индикаторной системы Fe(III)/Fe(II) -*o*-фенантролин при определении антиоксидантной активности индивидуальных восстановителей и их смесей, показана возможность ее использования для оценки величины АОА растительного сырья и пищевых продуктов. Разработана схема определения АОА пищевых продуктов и растительного сырья. Обоснована и показана целесообразность применения аскорбиновой кислоты в качестве вещества-стандарта при

проведении определений. Исследовано влияние ряда индивидуальных восстановителей фенольной и нефенольной природы на индикаторную систему Fe(III)/Fe(II)–о-фенантролин и установлено, что их антиоксидантная активность уменьшается в ряду галловая кислота > кверцетин > гидрохинон > аскорбиновая кислота > танин > рутин > цистеин > глутатион. Аналитический сигнал для пищевых продуктов и растительного сырья, регистрируемый с использованием предложенной индикаторной системы, имеет суммарный характер и может быть применен при оценке интегральной АОО исследуемых объектов. Оптимизированы условия (состав и объем вводимого комплексного реагента, комплексообразователь и его концентрация, время выдерживания до и после введения «стоп-реагента») и предложен алгоритм определения суммарной АОО растительного сырья и пищевых продуктов.

Резюме. Для определения химического состава пищевых продуктов применены хроматографические (ВЭЖХ, ГХ, БХ, ТСХ) методы с различными вариантами детектирования, а также спектрофотометрия, флуориметрия, цветометрия. Для установления качества сырья и готовых продуктов применен метод пьезокварцевого микровзвешивания. Проведены исследования по селективному определению отдельных компонентов нутриентов и суммарному содержанию групп веществ.

В целом проведенные исследования соответствуют современным тенденциям развития аналитической химии пищевых продуктов и кормов, однако в 2006 г. не отражено развитие тест-методов и электрохимических методов анализа.

Для развития данного направления необходима интеграция различных организаций и аналитических школ и выполнение комплексных исследований.

Анализ объектов окружающей среды

Природные, технологические и питьевые воды

Кафедра АХ МГУ. Разработан сорбционно-рентгенофлуоресцентный метод определения малых количеств урана в водопроводной, речной и минеральной водах, включающий извлечение урана на целлюлозных ДЭТАТА-фильтрах и последующее рентгенофлуоресцентное определение элемента непосредственно в твердой фазе. Область линейности градуировочной зависимости находится в пределах 5-100 мкг элемента на фильтре. Предел обнаружения урана при концентрировании из 200 мл раствора составил 10 мкг/мл.

ИНХ СО РАН. Разработана простая экспрессная методика определения суммарного содержания арсенат- и арсенит-ионов в пробах природных и техногенных вод в диапазоне концентраций 20 –150 мкг/л с применением биосенсора на основе *E.coli DH5af'* (*pMV 132-arsR-ABS*) и X-gal в качестве субстрата. Отсутствие влияния на аналитический сигнал со стороны типичных макро-анионов природных вод (карбонат-, сульфат- и хлорид-ионов) позволило сконструировать тест-систему для полуколичественного определения неорганических соединений мышьяка в водах различной природы .

ИГЕМ РАН, Орловский государственный университет. Разработаны новые способы концентрирования микроколичеств хромат-, нитрат- и селенит-ионов полимерными сорбентами аминополистиролом и полистирол-азо-2,3-диаминобензолом. Сорбенты количественно сорбируют хромат-ионы при кислотности среды больше 2М HCl в течение 15 – 60 мин.; нитрат-ионы – в интервале pH 0,5 – 2,1 в течение 20 – 35 мин.; селенит-ионы – в интервале $[H^+]$ от 0,01М до 2М в течение 20 – 40 минут при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Степень извлечения элементов составляет 97 – 100 %. Величины SEC_{An-} для исследованных сорбентов находятся в интервале 100,4 – 138,8 мг CrO_4^{2-} /г сорбента; 1,24 – 3,5 мг NO_3^- /г сорбента; 6,2 – 9,3 мг SeO_3^{2-} /г сорбента. Концентраты компактны, удобны для транспортировки и хранения, нетоксичны, подвергаются количественной десорбции малыми объемами растворов щелочей, что позволяет сочетать концентрирование с определением различными инструментальными методами. Разработаны комбинированные сорбционно-спектрофотометрические и сорбционно-флуориметрические методики с предварительным индивидуальным выделением и концентрированием хромат-, нитрат- и селенит-ионов из природных и промышленных сточных вод этими сорбентами. Методики характеризуются экспрессностью, избирательностью, низкими пределами обнаружения (0,01 – 4,0 мкг/л) и высокой воспроизводимостью, $s_r = 0,02 – 0,09$ при содержании определяемых элементов $10^{-2} – 10^{-7}\%$. Методики апробированы и внедрены в практику.

Разработана экспрессная методика концентрирования меди хелатообразующим сорбентом полистирол - 2- окси - <1- азо- 1'> - 2'- окси- 3',5'- динитробензолом в присутствии матричных и сопутствующих элементов. Определению не мешают $n \cdot 10^5$ -кратные массовые количества K^+ , Na^+ , HPO_4^{2-} , F^- , Cl^- ; $n \cdot 10^4 – Ca^{2+}$, Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Ni^{2+} , NO_3^- ; $n \cdot 10^3 – Al^{3+}$, Fe^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} ; $n \cdot 10^2 – Cr^{3+}$, Fe^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} . Количественно ионы меди десорбируют промывкой концентрата-сорбата 10 мл 2 М HNO_3 или 5 мл 5 М HNO_3 . Разработана экспрессная, избирательная методика сорбционно-вольтамперометрического

определения ионов меди (II) в питьевых и природных водах. Предел обнаружения – 0,1 мкг/л, $s_r = 0,01 - 0,05$ на уровне содержания меди $n \cdot 10^{-5}\%$.

Совместно с Дагестанским ГУ изучены аналитические свойства полимерного хелатного сорбента полистирол-азо-тиазан-дитион-2,4. Разработана методика экстракционно-фотометрического определения ртути (II) в природных водах, основанная на предварительном ее концентрировании изученным сорбентом. Методика отличается высокой избирательностью и хорошей воспроизводимостью. Определению не мешают K^+ , Na^+ , NO_3^- , Cl^- при их концентрации $1 \cdot 10^4$ мг/л; Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ – $1 \cdot 10^3$ мг/л. Количественное извлечение происходит в статических условиях в течение 45-60 мин при pH 3,0 – 4,0 и температуре 70–80°C. Сорбционная емкость сорбента составляет 42 мг Hg²⁺/г. Десорбция ртути с сорбента осуществляется промывкой концентрата 10 мл разбавленной (1:1) HCl. Проведен анализ проб воды Каспийского моря и реки Кызыл-дере. Правильность методики проверена на модельных растворах и методом «введено-найденно». При определении ртути на уровне содержаний $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-7} \% s_r = 0,08 - 0,11$. Методика превосходит по чувствительности фотометрическую с дитизоном в 5 раз

ИПЭЭ им. А.Н.Северцова РАН. Разработаны хромато-масс-спектрометрические методики определения в пробах воды, почв и донных отложений ультраследовых количеств полихлорированных бифенилов и приоритетных хлорсодержащих пестицидов; алкилфенолов и хлорфенолов; нефтепродуктов и n-алканов.

Омский ГУ, Московский областной университет. Разработаны и проверены на реальных пробах экспрессные методики спектрофотометрического определения полимерных флокулянтов на основе полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПХ) в питьевой воде (0,05-2,00 мг/дм³) по реакции с эритрозином, а также в технологических растворах водоподготовки и очищенных сточных водах (2-100г/дм³) – по реакции с ксиленоловым оранжевым, $s_r \leq 0,2$. Систематическая погрешность не превышает допустимого уровня, если содержание металлов и ПАВ в воде ниже их ПДК. Методики непригодны при одновременной обработке исследуемой воды флокулянтами и коагулянтами (солями алюминия).

Воронежская ГТА. С применением системы на основе диметилформаида (высаливатель – карбонат калия) разработан экстракционно-потенциометрический способ раздельного определения аминифенолов в водных растворах. Разработаны способы определения аминокислот в водных средах с предварительным концентрированием индивидуальными гидрофильными растворителями и их смесями с последующим

анализом экстракта потенциометрическим, кондуктометрическим титрованием, методом капиллярного электрофореза.

Нижегородский ГУ. Для высокочувствительного редокс-фотометрического определения селена (IV) и йодид-ионов в питьевых минеральных водах предложено использовать двухфазные каталитические реакции с участием гексахлоридного комплекса сурьмы (V). Диапазон определяемых концентраций составляет $1 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-3}$ мг/л. Сульфаты, хлориды, нитраты и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов при содержании менее 2 – 3 г/л не мешают определению. Предел обнаружения селена (IV) и йодид-ионов в питьевых минеральных водах составляет $5 \cdot 10^{-5}$ и $3 \cdot 10^{-5}$ мг/л соответственно, относительная погрешность не превышает 20%.

Разработана методика определения ионов тяжелых металлов в минеральных питьевых водах методом прямого атомно-абсорбционного анализа с электротермической атомизацией и с предварительным сорбционным концентрированием на хелатообразующем модифицированном кремнеземе Диасорб-ИДК-130.

Разработана методика определения лантана в водных растворах в присутствии урана(VI), кремния(IV), фосфора(V) и мышьяка(V). Использован метод фотометрического титрования трилоном Б. Предел обнаружения $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

ГЕОХИ РАН. Разработаны методы контроля водных сред на содержание радионуклидов с использованием новых типов сорбционных материалов – волокнистых «наполненных» сорбентов с комплексообразующими группами амидоксима, метилпиразола – для предварительного сорбционного концентрирования. Разработаны эффективные методы извлечения радионуклидов из растворов разного состава, в том числе природных и техногенных вод. Разработаны эффективные способы определения ультрамалых содержаний урана и технеция в природных и техногенных водных средах. В ГУП МосНПО «Радон» проведены испытания разработанных методов при определении ^{99}Tc в водных объектах объемом до 30 л с содержанием ^{99}Tc 3 мБк/л.

СПбГУ. Предложен, теоретически и экспериментально обоснован безэталоный комбинированный инверсионно-вольтамперметрический-кулонометрический метод анализа. Разработаны методики безэталоного определения меди, кадмия, цинка, свинца и ртути в водных растворах комбинированным электрохимическим методом.

Алтайский ГУ. Разработана методика концентрирования ртути из фильтрата снеговых вод с использованием методики расслаивания в системе вода:антипирин:сульфосалициловая кислота. Апробирование расслаивающей системы проведено на примере твердых компонентов речных систем: снежного и почвенного

покровов, взвешенного вещества и образцов рыб. Сочетание методики с традиционным «мокрым» озолением позволяет количественно оценивать формы ртути в абиотических и биотических объектах. Комбинирование жидкостной экстракции оксихлоридных форм элементов (Hg, Cu, Cd, Pb, Zn) в расслаивающихся системах без органического растворителя с возможностями вольтамперометрии имеет аналитическую перспективу. Разработана методика электросорбционной вольтамперометрии мышьяка для его определения в природных объектах.

Кубанский ГУ. Предложено использовать реакцию пероксидного окисления индигокармина для каталитического тест-определения марганца. Подобраны оптимальные условия проведения реакции, установлен диапазон линейности градуировочного графика, изучено влияние посторонних веществ на скорость индикаторной реакции. Предложено использовать разработанную методику для тест-оценки содержания марганца в природных водах.

Твердые объекты

МГУ. Разработан комплект тест-систем для контроля плодородия почв (определение гумусовых веществ, азота нитратного, азота аммонийного, подвижного фосфора, кислотности). Разработаны тест-системы для определения нефтепродуктов в почвах и нитрат-ионов в сене и сенаже.

ИГЕМ РАН совместно с Курским институтом экологической безопасности. Разработана новая избирательная сорбционно-атомно-абсорбционная методика определения $n \cdot 10^{-4} \%$ Cu (II), Co (II) и Ni (II) в почве и иле после предварительного группового концентрирования, выделения полимерным хелатным сорбентом поли[3-амино-4-(1-азо-2-окси-3-сульфо-5-нитрофенил)-стиролом] и десорбции этих элементов 1 М HCl, $s_r = 0,03 - 0,09$. Изучено влияние сопутствующих меди, кобальту и никелю элементов на полноту их сорбции и правильность последующего сорбционно-атомно-абсорбционного определения в стандартных растворах. Количественная сорбция ($R = 98-100 \%$) Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} достигается в присутствии 0,3 г сульфосалициловой кислоты (для связывания Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) и 0,5 г дигидрофосфата натрия (для уменьшения мешающего влияния Ca^{2+} и Mg^{2+}). Количественная сорбция изучаемых ионов при добавлении указанной маскирующей смеси наблюдается в присутствии $n \cdot 10^6$ -кратных избытков Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Al^{3+} , NO_3^- , Cl^- ; $n \cdot 10^5$ - Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} ; $n \cdot 10^4$ - Fe^{3+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ; $n \cdot 10^3$ - Cr^{3+} , Bi^{3+} , UO_2^{2+} ; $n \cdot 10^2$ - Mn^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} .

Саратовский ГУ. Разработаны методики тест-определения алюминия в почвах и различных частях растений. Определены коэффициенты биологического захвата алюминия из почв в растения. Изучены пути миграции и места аккумуляции алюминия в системе вода-почва-биота.

Самарский ГУ. Разработана многоуровневая система хроматографического определения ПАВ в техногенных и природных объектах. Система позволяет идентифицировать сырье и товарные моющие средства, косметические препараты в целом без детальной расшифровки состава, определять источник загрязнения поверхностно-активными веществами объектов окружающей среды (почвы, воды различной природы). На основе этой системы разработаны и внедрены методики покомпонентного определения ПАВ в смесях различных классов ПАВ; капролактама в технических смесях и индивидуальных углеводов в почве методом ОФ ВЭЖХ.

Воздух

Кирово-Чепецкий филиал ЗАО «Интера». Закончена разработка и начато производство типо-размерного ряда новой серии многоканальных фторопластовых динамических установок «МИКРОГАЗ-Ф», предназначенных для непрерывного приготовления газовых смесей заданного состава в диапазоне микроконцентраций дозируемых веществ от 10^{-3} до 10^3 мг/м³. В состав серии входят 15 базовых моделей установок. Они относятся к рабочим эталонам состава газовых смесей 1 и 2 разрядов.

ВНИИМ им. Д.И. Менделеева. Проведена аттестация 140 методик количественного химического анализа воздуха атмосферы и рабочей зоны, выбросов, природных и сточных вод, донных отложений, продуктов пищевой, химической, нефтехимической, газовой и металлургической промышленности.

Воронежская ГТА. Разработаны новые способы газового анализа с применением моносенсорного детектора и системы «пьезоэлектронный нос». В статических условиях сорбции разработаны способы отдельного и суммарного определения содержания муравьиной и уксусной кислот в воздухе рабочей зоны, оценки уровня «фона» современных строительных материалов в помещении (смеси фенола, толуола, бензола, формальдегида, аммиака, ацетона). Предложено тонкопленочное комбинированное покрытие пьезосенсора с высокой избирательностью к парам аммиака в широком диапазоне влажности воздуха. Разработан способ дистанционного контроля разливов, выбросов, нарушений хранения в складах источников паров аммиака.

СПбГУ. Разработаны не имеющие аналогов автоматизированные методики отдельного определения меркаптанов и сероводорода при их совместном присутствии в

атмосферном воздухе и углеводородных газах с необходимыми пределами обнаружения. Разработана методика ИВА-определения паров ртути и ртутьорганических соединений в атмосферном воздухе с предварительным хроматомембранным концентрированием.

Важнейшие результаты прикладных исследований

ГЕОХИ РАН. Создана мембранная установка для фракционирования компонентов природных вод различного размера (от 10 мкм до 30 нм) высокой производительности (100 л/ч) для изучения распределения токсичных и радиоактивных элементов с целью получения информации о миграции и распространении этих элементов в природных водах.

ИПЭЭ им. А.Н.Северцова РАН. Исследования, выполненные в процессе двухлетнего мониторинга почв Москвы на содержание стойких органических загрязнителей, подтвердили наличие в них заметных количеств полихлорированных дибензо-п-диоксинов, дибензофуранов, полихлорированных бифенилов, полициклических ароматических углеводородов, хлорсодержащих пестицидов, а также алкилфталатов, нефтепродуктов и других органических загрязнителей. Суммарное содержание диоксинов в почвах Москвы колеблется от 0,69 до 57,12 пг I-TEQ/г сухого веса при среднем значении 7,60 пг/г и медиане 3,87 пг/г. Такие уровни являются характерными для европейских городов. Вклад диоксиноподобных ПХБ в общую диоксиновую токсичность почв варьирует от 16 до 86% и в среднем составляет более 36%. Наблюдаемый профиль полихлорированных бифенилов очень близок к профилю техногенного загрязнения такими промышленными смесями ПХБ как Совол или Совтол. Суммарное содержание ПАУ в почвах Москвы колеблется в диапазоне от 91,87 до 2335,67 мкг/кг сухого веса и в среднем составляет 849,30 мкг/кг при медиане 619,31 мкг/кг. Концентрация бенз(а)пирена находится в диапазоне от 7,5 до 258,4 мкг/кг сухого веса при среднем значении 92,6 мкг/кг и медиане 74,16 мкг/кг. Содержание органических пестицидов в ряде проб почв превышает нормы, принятые в странах Европы. Рассчитанный по специальной методике индекс степени опасности загрязнения почв Москвы, учитывающий их концентрацию и относительную токсичность, указывает на следующие наиболее опасные загрязнители в порядке убывания: ПАУ, ДДТ и его метаболиты, ПХДД/ПХДФ/ПХБ, нефтепродукты. Разработана программа организации и проведения мониторинга почв Москвы на содержание стойких органических загрязнителей.

Проведена оценка диоксинового загрязнения городских территорий, прилегающих к аэропорту Дананг, а также почв, донных осадков и биологических объектов, в том числе донных отложений рек севера и юга Вьетнама. В аэропорту г. Дананг ранее располагалась

база войск США, на которой производились операции с «Оранжевым агентом» (ОА). Ранее было показано, что ее территория была подвержена сильному загрязнению диоксинами. Подтверждено высокое содержание 2,3,7,8-ТХДД на территориях аэропорта, примыкающих к «горячей точке», и выявлен участок в городской черте, вдоль дренажной системы, подвергнувшийся значительному загрязнению ОА. Проведенная оценка состояния загрязнения городских территорий, прилегающих к аэропорту, показала рост антропогенной диоксиновой нагрузки в современном Вьетнаме. Определены факторы биоконцентрирования ПХДД и ПХДФ в закрытой природной экосистеме лotosового озера Суан Хоа А, в которое с территории аэропорта через дренажную систему попадают ливневые стоки. Установлен резкий рост степени биоконцентрирования по мере снижения числа атомов хлора в молекуле ПХДД и большая биодоступность ПХДФ, чем ПХДД. Показано, что изменение профиля ПХДД и ПХДФ в пробе донных отложений при распространении доксинов из «горячей точки» в первую очередь проявляется в уменьшении концентрации 2,3,7,8-ТХДД, но появлении больших концентраций других ПХДД и ПХДФ, особенно ОХДФ, что, по-видимому, вызвано другими источниками, в частности, вкладом процессов горения и наличия еще одного неустановленного источника диоксинов.

Архангельский ГТУ. Проведены комплексные экоаналитические исследования компонентного состава газовых выбросов, грунтовых вод, почвенного, растительного и снегового покрова в районе свалки твердых бытовых отходов г. Архангельска. Разработана система экологического мониторинга в зоне техногенного воздействия городских агломераций.

Воронежский ГУ. Методами ТСХ, ГХ, атомно-адсорбционным, флуоресцентным, электрохимическим, хромато-масс-спектрометрическим исследованы поверхностные и подземные воды Пуровского района Ямало-Ненецкого национального округа на содержание Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} , As^{3+} , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , HCO_3^- ; общую жесткость, рН, н/п, СПАВ, фенольного индекса, ПО, гексахлорана, ПХБ, фенантрена, нафталенов, бенз(а)пирена, хризена, бенз(б)флуарантена, фталатов. Оценены фоновые концентрации этих компонентов в реках Пуровского речного бассейна, а также сезонные колебания в концентрационных характеристиках компонентов.

Новосибирский ИОХ СО РАН, БИП СО РАН, Институт геоэкологии АН МНР. В рамках российско-монгольской экспедиции проведено детальное обследование методом ГЖХ/МС поверхностных вод и донных осадков северной и южной частей оз. Хубсугул и р. Селенги на территории Монголии. Определено содержание стойких органических

загрязнителей (хлорорганических соединений, полициклических ароматических соединений, фенолов, нефтяных углеводородов, фталатов). Полученные данные позволили оценить фоновые концентрации загрязнителей Байкальского водного бассейна и эколого-гигиеническое состояние озера Хубсугул, находящегося на территории Национального парка МНР.

Саратовский ГУ, кафедра АХ и ХЭ совместно с лабораторией АХ НИИ ЕН Саратовского ГУ. Аттестованы в УНИИМ и внедрены в практику санитарной лаборатории ОАО «Саратовский НПЗ» 4 методики определения фенола и толуола в сточных и природных водах, а также бенз[а]пирена и нитрила акриловой кислоты (НАК) в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и промвыбросах методом хромато-масс-спектрометрии.

Саратовский ГАУ. Ионметрическим методом проведена оценка интегральных физико-химических характеристик почв на Театральной площади Саратова. Показано, что при удалении на 100 метров от автомагистрали в почвах одновременно происходят увеличение значений буферной емкости и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) (от 500 до 560 мВ), но уменьшение значений кислотности (от 7,9 до 7,0), что свидетельствует о слабых и умеренных окислительных процессах в почвах. Потенциометрическим методом оценена кислотность снегового покрова, кондуктометрическим способом определена минерализация талой снеговой воды на территории самого крупного района города Саратова – Ленинского. Установлены локальные загрязнения (рН 7,8 – 8,2, минерализация – 160-290 мг/дм³), обусловленные наличием крупной автомагистрали. Для скринингового определения общей жесткости, активного хлора, железа и меди в талой снеговой воде использованы тест-системы. Методами спектрофотометрии, пламенной фотометрии и ионметрии в почвах Котовского района Волгоградской области определено содержание подвижного фосфора (10 – 28 мг/кг), калия (112 – 289 мг/кг), ионов свинца (II) (0,24 – 5,82 мг/кг), значение ОВП (404 – 476 мВ), сделаны выводы о плодородии почв.

Красноярский ГУ. Проведена оценка радиационной обстановки в пойме Енисея на участке реки протяженностью 280 км вниз по течению от г. Железногорска. В целом радиационная обстановка после остановки двух проточных реакторов ФГУП «Горно-химический комбинат» в г. Железногорске (1992 г.) существенно улучшилась. Число гамма-аномалий с мощностью дозы (МД) внешнего гамма-излучения от 40 до 400 мкР/ч сократилось со 123 до 48. Глубина залегания радиоактивных горизонтов по мере удаления от источника загрязнения постепенно увеличивается от 3 до 40 см. Наибольшему

радиоактивному загрязнению подвергся правый берег Енисея. Об этом свидетельствуют результаты гамма-съемки и определения удельной активности основного дозаобразующего элемента ^{137}Cs в анализируемых пробах. Для левобережных проб уровни МД в большинстве случаев не превышали 30 мкР/ч, а среднее значение удельной активности ^{137}Cs составило 72 ± 4 Бк/кг (на аномальных участках до 812 Бк/кг). Напротив, для правобережных проб значения МД, превышающие 30 мкР/ч, встречались постоянно. Среднее значение удельной активности ^{137}Cs составило 508 ± 90 Бк/кг (на аномальных участках до 7931 Бк/кг). Корреляционный анализ показал, что на участках с комплексным загрязнением наблюдается, в частности, сильная положительная связь между ^{60}Co и ^{152}Eu с коэффициентом ранговой корреляции 0,73. По отношению к ^{137}Cs эти радионуклиды ведут себя крайне антагонистично (коэффициенты корреляции составляют -0,72 и -0,62 соответственно). Предположительно это связано с различиями радионуклидного состава, временем поступления сбросов, а также перераспределением радионуклидов в почвенных разрезах с учетом их геохимических особенностей.

НИОХ СО РАН, ИВМиМГ СО РАН. Проведено обследование снежного покрова промышленной площадки Приобского месторождения нефти (Ханты-Мансийский АО), г. Новосибирска и его окрестностей на содержание органических веществ антропогенного происхождения. Полученные методом ГЖХ/МС данные по содержанию и составу полициклических ароматических углеводородов и нефтяных углеводородов использованы для разработки и опробования моделей комплексного мониторинга аэрозольного загрязнения местности в районах факельного сжигания попутного газа при добыче нефти, выбросов ТЭЦ и автотранспорта.

ВНИИМ им. Д.И. Менделеева. Разработана «Методика расчета энергии (тепловой) в газовых сетях различной конфигурации», предназначенная для целей планирования и оптимизации мест размещения средств измерения теплоты сгорания или узлов учета газов.

Объекты бытовой химии

Саратовский ГУ, кафедра АХ и ХЭ. Показана возможность отдельного ионометрического определения оксиэтилированного лаурилового спирта и этиленсульфоксида в промышленных образцах моющих средств. С использованием наночистотных мембран проведено разделение гомологов полиоксиэтилированных нонилфенолов в двухкомпонентных смесях. Количественная оценка содержания гомологов проведена методом потенциометрического титрования с НПАВ-селективным электродом.

Специальные объекты анализа

МГУ. Найденны условия разделения смесей продуктов разложения компонента ракетного топлива - несимметричного диметилгидразина –(НДМГ) в растворах, подвергнутых окислению на воздухе в условиях ВЭЖХ, ионной хроматографии и газовой хроматографии. С использованием информации, полученной в различных вариантах детектирования (МС, УФ, АД), и данных библиотеки NIST2005 предложены структуры неописанных ранее продуктов разложения, часть из которых подтверждена. Изучено окисление НДМГ в модельных растворах на фоне различных буферных систем и в водно-почвенных суспензиях. В данных системах идентифицированы следующие продукты разложения НДМГ: диметилгидразон формальдегида, гидразид муравьиной кислоты, 1,1,5-триметилформаза, метил- и триметилгидразины, диметиламино-метиламин, нитрозодиметиламин, тетраметил-2-тетразен, диметиламин, 1-метил-1,2,4-триазол. Неидентифицированными остаются продукты разложения, характеризующиеся в ВЭЖХ-МС сигналами, соответствующим значениям m/z 99, 100 и 105.

НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ СОВЕТА В 2006 – 2007 гг.

31-я Годичная сессия НСАХ РАН прошла с 12 по 17 ноября 2006 г. в пансионате «Звенигородский» под Москвой. В ее работе приняли участие ученые и специалисты из 26 городов Российской Федерации – сотрудники институтов РАН, вузов, лабораторий предприятий и государственных служб. Программа сессии включила несколько минисимпозиумов – «Наноаналитическая химия», «Аналитические методы в медицинской диагностике», «Аналитическая химия в биотехнологии», «Хеометрика. Многопараметрическое градуирование», «Преподавание аналитической химии. Состояние учебной литературы», – а также ряд докладов по общим вопросам аналитической химии, методам и объектам анализа. В каждом из минисимпозиумов были представлены обзорные доклады о современном состоянии проблемы, а также результаты исследований российских ученых. Презентации этих докладов помещены на сайты www.rusanalytchem.org и www.chemometrics.ru. Открыл сессию председатель совета академик Ю.А. Золотов. Он отдал дань памяти ушедшим из жизни аналитикам: Борису Михайловичу Марьянову, доктору химических наук, профессору, специалисту по теории титрований и хеометрике, длительное время заведовавшему кафедрой аналитической химии Томского университета; Дамиру Гейдаровичу Гамбарову, доктору химических наук, профессору, заведующему кафедрой аналитической химии Бакинского университета и в советское время входившему в состав научного совета; Михаилу Михайловичу Шульцу, академику, получившему в свое время Государственную премию СССР за работы по рН-метрии и тоже бывшему члену совета; Игорю Андреевичу Розанову, главному научному сотруднику ИОНХ РАН доктору химических наук, занимавшемуся материалами для химических сенсоров. Большой потерей была недавняя кончина Виктора Петровича Живописцева, доктора химических наук, профессора. Виктор Петрович – известный ученый в области органических аналитических реагентов и их применения в экстракции для целей химического анализа. Он долгие годы заведовал кафедрой аналитической химии Пермского университета, был ректором этого университета. Ю.А. Золотов подвел итоги прошедшего года, отметив успехи российских аналитиков, перечислил основные мероприятия по аналитической химии, прошедшие в 2005 г., отметил усиление позиции аналитической химии в стране, о чем свидетельствуют избрание в члены-корреспонденты РАН на двух последних выборах членов совета Б.Я. Спивакова и О.А. Шпигуна. Отчет о достижениях российских аналитиков в 2005 г. по

материалам отчета совета сделал д.х.н., проф. Я.И. Яшин. Ученый секретарь совета к.х.н. И.Н. Киселева рассказала о мероприятиях 2005-2006 гг., проведенных советом, его комиссиями и региональными отделениями, и о планах на 2007-2008 гг. В торжественной обстановке состоялась процедура награждения дипломами и денежными премиями лауреатов премий совета: д.х.н., профессора, зав. кафедрой аналитической химии Санкт-Петербургского ГУ, Л.Н. Москвина за большой вклад в развитие методов непрерывного анализа и к.х.н., сотрудника кафедры аналитической химии МГУ И.Н. Глазкова за исследования в области определения органических примесей методами сверхкритической флюидной экстракции в сочетании с газовой хроматографией, в том числе с масс-спектрометрическим детектированием (И.Н. Глазков получил премию в номинации «Премии для молодых ученых»). Л.Н. Москвин сделал доклад «Жизнь в поиске методов непрерывного разделения веществ», И.Н. Глазков сделал сообщение «Сочетание сверхкритической флюидной экстракции и газовой хроматографии. Определение органических микропримесей».

За отчетный период состоялись два заседания бюро совета На **бюро 21 марта 2006 г.** обсуждались вопросы присуждения премии совета за 2005 г., концепция годовых сессий совета, возрождение издания «Проблемы аналитической химии», о почетных членах совета, утверждались составы и планы комиссий по анализу нефти и газа и анализу органических соединений. Было принято решение присудить премию д.х.н., профессору Л.Н. Москвину и в номинации – для молодых ученых - И.Н. Глазкову. Годовые сессии совета в последнее время приурочивались к конференциям и проводились в виде отдельных заседаний на этих конференциях. Ю.А. Золотов предложил вернуться к прежней форме проведения сессий – отдельно в течение 3-х – 4-х дней, с докладами-лекциями информационно-просветительского характера о проблеме или постановке задачи, приглашать молодежь. Сессии проводить раз в два года между Всероссийскими конференциями «Аналитика России». В таком формате была проведена 31 годовая сессия совета в Звенигороде в ноябре 2006 г. Комиссии по международным делам поручено разработать положение о почетных членах совета.

Решено в рабочем порядке сформировать комиссию по издательским делам, которая будет редколлекцией серии «Проблемы аналитической химии». Серия издавалась с 1970 года. Вышло 10 томов.

На бюро были утверждены составы Комиссии по анализу нефти и нефтепродуктов (Председатель – д.х.н. А.Г. Дедов, зав. кафедрой РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, г.Москва) и Комиссия по анализу органических соединений и материалов (Председатель - д.х.н. Ю.М. Евтушенко, начальник НТЦ «ЗАО «Электроизолит», г. Хотьково, Моск. обл..

Приняты планы работы этих комиссий. (Сv сайт www.rusanalytchem.org). С информацией о ходе подготовки Международного конгресса по аналитической химии ICAS'2007 выступил ученый секретарь В.П. Колотов.

Конференции в 2006 г.

14 - 17 марта, Москва, КВЦ «Сокольники»: Конференция «Химический анализ» в рамках Международной специализированной выставки “AnalyticaExpo-2006”;

29 мая - 2 июня 2006 г., Иркутск: **V Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу.**

25 – 30 июня, Москва: «**Международный конгресс по аналитической химии ICAS-2006**» (РАН, НСАХ, при участии IUPAC, EuCheMS, CITAC). В рамках Конгресса проведены Семинар по метрологии и обеспечению качества измерений (при участии CITAC); Выставка аналитического и лабораторного оборудования, книг и журналов (более 700 участников, около 200 – зарубежные ученые);

2 – 7 июля, Санкт-Петербург: **VII Европейская конференция по атомно-абсорбционной спектрометрии, электротермическому испарению и атомизации – EFS'2006.**

26 – 30 сентября, Самара: VI Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «**Экоаналитика-2006**» (НСАХ РАН, ЭАА «Экоаналитика», ИОНХ РАН, РФФИ, ФА по образованию, Министерство природных ресурсов Самарской области, Самарский ГТУ). 146 участников.

9 - 13 октября, Москва: XVIII Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов (РАН, Научный совет по неорганической химии, Научный совет по аналитической химии, Научный совет по научным основам химической технологии, Министерство образования и науки РФ, ИОНХ РАН, ММГАТХТ им. М.В. Ломоносова), 300 участников.

12 - 17 ноября: 31-я Годичная сессия НСАХ РАН (пансионат «Звенигородский», 90 участников)

Семинары

Московский семинар по аналитической химии (4 заседания)

Московский семинар по анализу объектов окружающей среды (5 заседаний)

Московский семинар по аккредитации и обеспечению качества результатов аналитических работ (2 заседания)

Семинар «Аналитическая химия объектов окружающей среды» (Нижний Новгород , ИХВВ, 4 заседания)

Московский семинар по аналитической химии. В 2006 году проведено 4 семинара, было заслушано 18 докладов. На семинарах присутствовали 220 человек.

Тематика семинаров:

1. Научно-практические задачи элементного и молекулярного анализа, оборудование *Thermo Electron*.
2. О значении контроля качества воды.
3. Капиллярный электрофорез как метод исследования.
4. Новые разработки российского аналитического приборостроения.

На семинаре, посвященном задачам элементного и молекулярного анализа (28 февраля), выступили представители компании *Интертек Корпорэйшн*. Специалисты компании представили широкий набор новейших аналитических приборов, которые позволяют комплексно решать сложные задачи прикладного и научного характера. Показаны возможности ИК-Фурье спектрометров *Nicolet* для решения экологических задач. Использование масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой (серия *X Thermo Electron*) позволяет проводить высокоточный анализ на следовом уровне в сложных матрицах для решения задач в области геологии, экологии и изотопном анализе. В новой модели серии *X* предложено два новых ионных интерфейса: для стандартных и высокосолевых образцов – *Xt*-интерфейс, для высокочистых образцов – *Xs*. Интерес вызвали возможности лазерного отбора проб в геологии и металлургии. Отмечено, что новые атомно-эмиссионные спектрометры с индуктивно-связанной плазмой с детектором *CID Thermo Electron* обладают лучшими аналитическими возможностями. Слушатели семинара были ознакомлены с практической работой атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой *IRIS Interpid Duo* и работой атомно-абсорбционного спектрометра *SOLAAR MQZ*. Приборы установлены в ГЕОХИ РАН.

Семинар «О значении контроля качества воды» (25 апреля) вызвал большой интерес аналитиков г.Москвы. Аналитический центр контроля качества воды ЗАО «РОСА» – независимая российско-французская лаборатория, которая организована по инициативе

Правительства Москвы для комплексного контроля качества питьевых, природных и сточных вод в московском регионе. «РОСА» – первая в России независимая лаборатория, аккредитовавшая свою систему менеджмента качества по ИСО 9001 (версия 2000). Специалисты «РОСЫ» разработали свыше 60 методик определения физико-химических и биологических показателей качества воды, которые включены в Государственные реестры. «РОСА» является членом технического ТК 343 по разработке ГОСТов на анализ воды. «РОСА» организует межлабораторные сравнительные испытания. Госстандарт присвоил аналитическому центру статус координатора проведения Всероссийских межлабораторных сравнительных испытаний среди лабораторий, выполняющих анализ воды. К.х.н. Куцева Н.К. подробно изложила организацию внутрилабораторного контроля качества воды в соответствии с современными требованиями. К.биол.н. Карташева привела в своем докладе результаты межлабораторных сравнительных испытаний, организованных ЗАО «РОСА».

На семинаре по капиллярному электрофорезу (23 мая) с докладом выступил д.х.н. Тимербаев А.Р. (ГЕОХИ РАН). Он проанализировал современное состояние и перспективы развития метода капиллярного электрофореза (КЭ) в исследованиях и анализе лекарственных препаратов, представляющих собой комплексы металлов. Лекарства такого типа занимают одно из лидирующих мест среди химиотерапевтических средств современной медицины. Однако механизм их действия, в особенности комплексов, находящихся на стадии испытаний, еще мало изучен. КЭ благодаря высокой разделяющей способности, незначительного влияния аналитической системы на исходное распределение форм металлов в анализируемой пробе и совместимости с физиологическими условиями имеет большие перспективы в предклинических исследованиях новых противоопухолевых комплексов металлов. Особый интерес представляют гибридные КЭ методы с масс-спектрометрическими детекторами. Докладчик подчеркнул, что данная область применения КЭ является новым направлением в биологическом вещественном анализе. Интересное сообщение о приборах для высокоэффективного капиллярного электрофореза серии «Нанофор» сделал директор ЗАО «СИНТОЛ» Яков И.А. Приборы предназначены для автоматического количественного определения состава практически любых неорганических и органических проб, в том числе биологически активных веществ в водных и водно-органических средах. Область применения приборов «Нанофор» – медицинская диагностика, фармацевтический анализ, аналитическая биохимия, экологический мониторинг, экспертиза пищевых продуктов, криминалистическая экспертиза.

Семинар 28 ноября был посвящен разработкам российского аналитического приборостроения. Предприятие ООО «ВМК-оптоэлектроника» (г.Новосибирск) разрабатывает и выпускает современные приборы для атомно-эмиссионного анализа и модернизирует известные спектральные приборы. В сообщении «Анализаторы многоканальные атомно-эмиссионных спектров (анализаторы МАЭС)» технический директор ООО «ВМК-оптоэлектроника» к.т.н. Лабусов В.А. рассказал об анализаторах МАЭС и новых разработках, направленных на улучшение их характеристик. Анализаторы МАЭС созданы на основе многокристальныхборок специальных линеек фотодиодов. Кристаллы линеек в сборке размещены согласно требуемой поверхности фокусировки спектра и имеют постоянную температуру для стабилизации их фотоэлектрических параметров. Созданы два новых типа линеек фотодиодов: БЛПП-2В (с шагом фотоячеек 6 мкм) и БЛПП-2Б (с динамическим диапазоном 10^6), а также новый блок электронной регистрации с улучшенными возможностями калибровки измерительных каналов анализатора МАЭС и цифровой системой стабилизации температуры линеек фотодиодов. Комплекс атомно-эмиссионного спектрального анализа с анализатором МАЭС в ноябре 2006 г. включен в реестр средств измерений РФ. Около 300 анализаторов МАЭС используется в настоящее время в составе спектральных комплексов атомно-эмиссионного анализа в России. Разработаны и выпускаются новые спектрометры с анализатором МАЭС: «Гранд» (диапазон длин волн 190-450 нм) и «Колибри-2» (390-860 нм, для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов)). В докладе к.х.н. Гаранина В.Г. охарактеризовано программное обеспечение анализатора МАЭС – «АТОМ 3». Разработана многофункциональная система обработки спектральных данных, выделены основные классы спектров, спектральных линий и дополнительной информации, важной для проведения автоматизированного АЭС анализа. Е.М. Мандрик рассказал об универсальных генераторах «Шаровая Молния» (ШМ). Современные технологические и схемотехнические решения, применённые в нём, позволили вне зависимости от изменений напряжения питающей сети и состояния атмосферы формировать в разряде импульсы тока заданной амплитуды, полярности, длительности и частоты. Новый генератор управляется компьютером и позволяет реализовать практически любые аналитические методики без применения громоздких схем с ручным переключением режимов. К.х.н. С.Б. Заякина доложила об установке для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток», спектроаналитическом генераторе с цифровым управлением ШМ 250. На основе анализатора МАЭС создан и модифицирован двухструйный дуговой плазмотрон.

Показаны аналитические возможности определения широкого круга элементов в порошковых пробах.

Московский семинар по анализу объектов окружающей среды. Проведено 5 заседаний. Заслушано 8 докладов на темы «Пробоотбор при контроле производственного и атмосферного воздуха и промвыбросов на вредные вещества и бактериальные загрязнения» (Прохорова Е.К., НИИ проблем охраны труда, Москва); «Применение ВЭЖХ для определения несимметричного диметилгидразина в объектах окружающей среды» (Смоленков А.Д., Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва); «Индикаторные трубки для экспресс-контроля вредных веществ в воздухе и газоопределители на их основе» (Муравьев А.Г., НПО ЗАО «Крисмас+», Санкт-Петербург; «Хроматографическая аппаратура НПО «Химвавтоматика» (г. Москва) и ее применение в контроле загрязнений окружающей среды, пищевых продуктов и в медицине» (Яшин Я.И.); «Государственные стандартные образцы состава растворов ионов металлов, анионов и органических веществ» и «Обобщенные показатели качества окружающей среды» (Залетина М.М., ЭАА «Экоаналитика», Москва) «Новые технологии пробоотбора в экологическом анализе (воздух, вода, почва, опасные отходы)» (Другов Ю. С.); «Элементный анализ объектов окружающей среды методами ИСП МС и ИСП АЭС» (Карандашев В.К., Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка); «Новые возможности компьютеризации лабораторных исследований» (Дворкин В.И., Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва)

Семинар “Аналитическая химия объектов окружающей среды”(ИХВВ, Нижний Новгород) провел 4 заседания, на которых было заслушано пять докладов эколого-аналитического характера: представители компании VARIAN (Москва) рассказали о современном оборудовании для элементного анализа (М.И. Мельник) и применении тандемной масс-спектрометрии для анализа объектов окружающей среды (А.Б. Белов). Элементный анализ объектов окружающей среды атомно-эмиссионным и масс-спектрометрическими методами был темой доклада к.х.н. В.К. Карандашева (ИПТМ РАН, Московская обл., пос.Черноголовка.). Д.х.н. И.В. Кубракова (ГЕОХИ РАН, г. Москва) прочла лекцию о микроволновой пробоподготовке образцов объектов окружающей среды для высокочувствительного спектрального анализа. Д.х.н. Е. С. Бродский (ИПЭЭ РАН, г. Москва) выступил с докладом «Полихлорированные бифенилы в объектах окружающей среды. Проблемы аналитического контроля».

Работа комиссий и отделений

Комиссия по хемометрике организовала и провела в 2006 ряд мероприятий.

17-18 февраля 2006 г, Самара: Ежегодная школа по хемометрике "**Введение в многомерный анализ данных**" (Комиссия по хемометрике НСАХ РАН, Самарский государственный технический университет (СамГТУ), Российское хемометрическое общество), число участников: 45. Программа школы включает лекции и семинары, цель которых – познакомить слушателей с основами хемометрики, а также с типовым программным обеспечением

19-22 февраля 2006 г., Самара: **Пятый международный симпозиум по хемометрике (WSC-5)**, при поддержке РФФИ; (Комиссия по хемометрике НСАХ РАН, СамГТУ, Российское хемометрическое общество, Университет Ольборг (Дания), ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН). Число участников – 60, из них 32 молодых ученых и аспирантов). В работе симпозиуме участвовало ученые из России, Дании, Белоруссии, Италии, США, Швеции, Ирана, Финляндии Германии и Испании. Участниками было представлено шесть лекций, шестнадцать пленарных и более двадцати стендовых докладов. Основными темами симпозиума были многомерный статистический контроль процессов (PAT/MSPC), переработка отходов и защита окружающей среды, новые подходы в хемометрике. Отчет о симпозиуме: Kim H. Esbensen К.Н., Pomerantsev A.L., Rodionova O.Ye and Kucheryavski S.V."Symposium report: 5th Russian winter symposium on chemometrics: WSC-5 conference" *Chemom. Intell. Lab.Syst*, 83, (2), 2006, 180-181

Февраль 2006 г, Иркутск: В Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН проведен межинститутский семинар «**Пробоотбор и пробоподготовка. Многомерный анализ данных**» с участием проф. Есбенсена , университет Ольбург, Дания.Участие в семинаре принимали научные сотрудники и студенты Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Института динамики систем и теории управления СО РАН, Иркутского государственного технического университета.

Еженедельно для студентов старших курсов Алтайского государственного университета проводится семинар по теме " Анализ и классификации многомерных данных".

Разработана новая версия интернет-сайта «Хемометрика в России». В 2006 году на сайте были выставлены такие материалы, как презентации лекций ежегодной школы по анализу многомерных данных, презентаций докладов, сделанных на WSC-5, электронные

учебники: Померанцев А.Л. «Матрицы и векторы», Михайлов Евгений «MatLab. Руководство для начинающих», а так же несколько научно-популярных статей и информация о российских и международных конференциях по соответствующей тематике.

Комиссия по преподаванию

В Омском ГУ обоснованы необходимость изучения, объем и примерное содержание спецкурса «История и методология аналитической химии», предназначенного для подготовки профессиональных аналитиков в классических университетах, а также для системы повышения квалификации специалистов. Подготовлены программа, комплект наглядных пособий и базовый учебник по этому предмету (Ю.А. Золотов, В.И. Вершинин. – М. Издательский центр «Академия», 2007. – 464 с.). В многолетнем педагогическом эксперименте в ОмГУ отработана методика преподавания указанного спецкурса. Его изучение включает 20 лекционных часов, 12 часов практических занятий и подготовку рефератов творческого характера. Спецкурс рекомендуется для включения в подготовку аналитиков в других университетах России

В Пермском государственном университете на кафедре аналитической химии для магистров и бакалавров прочитан 20 часовой курс «Методы и средства промышленного контроля загрязнения окружающей среды (Баскин З.Л.).

Комиссия по биохимическим и биологическим методам анализа.

. В рамках выставки AnalyticaExpo-2006 (Москва, КВЦ "Сокольники", 14-17 марта 2006) организован и проведен семинар "Аналитические методы в медицинской диагностике" (15 марта 2006, председатель Б.Б.Дзантиев, 14 докладов)

Члены комиссии приняли участие

- в организации и проведении секции по биохимическим методам анализа международного конгресса по аналитическим наукам “ICAS-2006” , Москва, июль 2006;
- в организации и проведении школы для молодых ученых " Экотоксикология: современные биоаналитические системы, методы и технологии", Пушино-на-Оке, 28 октября - 3 ноября 2006 г.);
- в Организации и проведении заседаний семинара по биохимическим методам анализа на базе Института биохимии РАН.

Ассоциация «Экоаналитика»

26 - 30 сентября 2006 года на базе Самарского государственного технического университета проведена VI Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2006». В работе конференции приняли участие

146 человек, представляющих более 50 предприятий и организаций из 29 регионов Российской Федерации, Казахстана и Украины. Было заслушано 26 устных и более 200 докладов представлено на стендовой сессии.

Обсуждены материалы и разработки по следующим направлениям:

- обобщенные показатели качества окружающей среды;
- методы аналитического контроля объектов окружающей среды, в том числе экспрессные и мобильные;
- приборы и системы анализа;
- нормативно-методическая база экоаналитической деятельности.

В рамках конференции проведен круглый стол «Проверка компетентности экоаналитических лабораторий». Проведена выставка аналитического оборудования и средств химического анализа. Конференция проведена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-03-42093-г) и Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Самарской области (Эколого-аналитическая ассоциация «Экоаналитика»).

В рамках VI Международного конгресса “Вода: Экология и Технология” (ЭКВАТЭК-2006), проходившего с 30 мая по 2 июня 2006 г. в г. Москве, проведена традиционная конференция "Методы анализа и контроля качества воды". Рассмотрены вопросы химической, физико-химической и биологической оценки и контроля качества вод различного происхождения, используемых для разных целей и в разных отраслях хозяйственной деятельности. Отмечено становление новой парадигмы химического анализа и контроля - интегральной, обобщенной оценки качества вод. Направление это весьма перспективно, развивается на новом уровне понимания проблем современного состояния водных ресурсов (Эколого-аналитическая ассоциация «Экоаналитика»).

В 2006 году проведено 5 заседаний Московского семинара по анализу объектов окружающей среды (Эколого-аналитическая ассоциация «Экоаналитика»).

Центрально-европейский регион.

Воронежский ГУ, кафедра АХ

30 мая - 2 июня 2006 г., Воронеж: II Школа-Семинар для молодых ученых «Ионообменные процессы и выделение физиологически активных веществ», посвященная 95-летию Валентина Пименовича Мелешко, основателя Воронежской школы по ионному обмену. В мероприятии приняло участие 82 исследователя из Москвы, С.-Петербурга, Екатеринбурга, Воронежа, Липецка, Белгорода, Электростали. Заслушаны доклады по направлениям: теоретические представления о равновесии, кинетике, динамики сорбции; методы исследования физико-химических свойств ионообменных

материалов; ионообменные и сорбционные процессы выделения и концентрирования физиологически активных веществ; ионообменные процессы в решении экологических проблем.

В 2006 г. издано шесть номеров входящего в перечень ВАК журнала «Сорбционные и хроматографические процессы». В 2007 г. издание журнала продолжается.

Северо-Западное отделение

28 ноября 2006 года, Архангельск: Научно-практическая конференция по проблемам ракетно-космической деятельности (Архангельский государственный технический университет, Администрация Архангельской области). *Число участников: 40 человек*

ФГУП ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева.

Сотрудниками отдела в 2006 г. опубликованы 21 научно-техническая статья в периодических изданиях и 1 книга (**Сибирцев В.С.**, Гарабаджиу А.В. Флуоресцентные ДНК-зонды: введение в теорию и практику использования. – СПб.: НОУ «Экспресс», 2006. – 188 с., ил.).

Сотрудники отдела приняли участие с докладами в 14 семинарах и конференциях (в том числе 3 – международных).

Форма “Информация”

ИАНП РАН. Участвовал с разработками аналитических приборов в работе выставок:

- “Мир биотехнологии 2006”, Москва, 14 – 17 марта 2006 г. Золотой медалью выставки был отмечен анализатор нуклеиновых кислот «АНК».
- Международная специализированная выставка аналитического и лабораторного оборудования, книг и журналов в рамках международного конгресса по аналитической химии «International congress on analytical sciences ICAS – 2006», Москва, 26-30 июня 2006.
- Российская национальная выставка в Китае (раздел "Российская наука сегодня"). Пекин, 8-13 ноября 2006 г.
- 16-ая Международная выставка «Здравоохранение 2006», Москва, 4–8 декабря 2006 г.

Поволжское отделение

05 октября 2006, Саратов: Региональная межвузовская конференция, посвященной 90-летию профессора Н.И.Никурашиной – известного специалиста в

области физико-химического анализа (Саратовский ГУ, кафедра общей и неорганической химии). Отв. д.х.н., зав. кафедрой С.П. Муштакова, участвовало 150 человек.

18-20 сентября 2006г., Саратов:Межрегиональный учебно-методический семинар «**Инновации химического образования в учебных заведениях аграрной направленности**» (ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ им.Н.И.Вавилова», присутствовало 100 человек). Отв. - д.х.н., проф. Гусакова Н.Н.

10-12 сентября 2006 г , Астрахань: Международная научная конференция «**Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии в исследованиях молодых ученых**» (Астраханский ГУ, присутствовало 150 чел). Отв.- д.х.н., профессор Алыков Н.М.

18-20 сентября 2006, Астрахань: 2. Международный симпозиум «**Математическое моделирование и физико-химические исследования в экологических системах**» (Астраханский ГУ, присутствовало 120 чел.) Отв. - к.б.н., доцент Садомцева О.С.

12-16 октября 2006, Астрахань: 3. Международная конференция «**Эколого-биологические проблемы бассейна Каспийского моря**» (Астраханский ГУ, присутствовало 120 чел.) Отв. - директор Естественного института Астраханского ГУ, д.б.н., профессор Пилипенко В.Н.

Северо-Кавказское отделение

20-22 сентября 2006 года, Ростов-на Дону: Научно-практический семинар «Метод капиллярного электрофореза и его применение в аналитических исследованиях», (Кафедра аналитической химии Ростовского ГУ совместно с Санкт-Петербургской научно-производственной фирмой аналитического приборостроения «Люмэкс».

В работе семинара приняли участие представители Ростовского центра стандартизации и метрологии, ФГУЗ «Дезинфекционной станции», ЮНЦ РАН, ГУП «АзНИИРХ», Таганрогской, Аксайской и Ореховской птицефабрик, Облветлаборатории, Водоканала Ростова и Таганрога, ФГУ «УВРЦВ» (Цимлянск), Агротехслужбы, комбикормового завода ОАО «Лиман», Ростовской городской ЦГиЭ, экспертно-криминалистической службы (филиал ЦЭКТУ), ФГУ «Азовморинформцентра» (Таганрог), Гидрохимического института Росгидромета, Цимлянской агрохимслужбы, ООО «Южного центра сертификации и испытаний», всего 30 человек.

Уральское отделение

26-28 апреля 2006 г., Екатеринбург: XVI Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященная 85-летию профессора В.П.Кочергина (Министерство образования и науки РФ, Химический факультет Уральского ГУ). Отв. доцент кафедры аналитической химии, к.х.н. Сурова Т.В.

Представлено 380 тезисов докладов, число участников - 180 человек, из них 45 иногородних.

25 апреля 2006 года, Екатеринбург: семинар фирмы «Intertech Corporation» (Химический факультет Уральского ГУ).

УНИИМ. В области повышения квалификации специалистов в 2006г на кафедре «Метрологического обеспечения испытаний состава и свойств веществ и материалов» УФ АСМС (учебной) Ростехрегулирования (учебный процесс осуществляют специалисты лаб. 224 ФГУП «УНИИМ», зав. кафедрой - зав. отделом аккредитации лабораторий и сертификации веществ, зав. лаб. 224 - В.И. Панева) повысили квалификацию 798 человек.

Специалисты лаборатории 224 УНИИМ приняли участие в организации 4 Всероссийской конференции с международным участием «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (Екатеринбург, 15 – 19 мая 2006 г.) и 11-го семинара «Современные подходы метрологического обеспечения производства» (Екатеринбург, 8 – 10 ноября 2006 г.). Сотрудниками лаборатории принято участие в 12 российских и международных семинарах и конференциях, сделано 20 докладов по вопросам применения международных стандартов, проверки квалификации аналитических лабораторий, экологической сертификации, роли стандартных образцов в обеспечении качества анализов, аккредитации лабораторий и т.д.

В Пермском государственном университете на кафедре аналитической химии для магистров и бакалавров прочитан 20 часовой курс «Методы и средства промышленного контроля загрязнения окружающей среды».

Сибирское отделение

16-18 августа 2006 г., г. Бердск Новосибирской обл.: VII Международный симпозиум «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» (ВМК Оптоэлектроника, ИНХ СО РАН), около 100 участников

11-16 сентября 2006 г., Томск: Международная научная конференция «**Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий**», в рамках которой работала секция «**Теоретические и прикладные аспекты физической и**

аналитической химии». (Федеральное агентство по образованию РФ, ООО «Томскнефтехим», ФГУП «НПО «Микроген», ЗАО «Метанол», Корпорация «Леко», «ДЕЛЬРУС», ОАО «Томское пиво», Администрация Томской области, Томский политехнический университет. В рамках конференции проведен международный симпозиум, посвященный памяти А.Г. Стромберга. **«Теория и практика электроаналитической химии**». В работе симпозиума приняли участие ученые из Англии, Чехии, Словакии и др.

Алтайский ГУ, кафедра аналитической химии. Сотрудники кафедры приняли участие в работе пяти конференциях и представили 15 докладов.

По результатам исследования водных объектов бассейна Верхней, Средней и Нижней Оби доцентом кафедры Темеревым Сергеем Васильевичем подготовлена докторская диссертация «Оценка взаимодействия водных экосистем бассейна Оби с поверхностью водосбора по результатам анализа микроэлементов» по специальности 03.00.16 – экология.

Иркутский ГУ.

14 февраля – 7 марта 2006 г., Иркутский ГУ: Курсы повышения квалификации по рентгенофлуоресцентному методу анализа и метрологии аналитической химии. Отв.

Смагунова Антонина Никоновна, телефон: (3952)423-452, 428-504; факс: (3952)425-935 e-mail: rfa@chem.isu.ru, smag@chem.isu.ru; Число участников: 12

План мероприятий на 2007 – 2009 гг.

10 – 14 апреля, Москва: 5-Международная специализированная выставка «**A-TESTex (ANALITIKA) 2007**», Конференция «**Химический анализ**» (12 и 13 апреля). Оргкомитет конференции - д.х.н., проф. В.И. Дворкин – председатель, д.х.н. Н.К. Зайцев, д.т.н. Т.А. Куприянова, Ю.А. Каламбет, д.х.н. А.М. Долгоносов. Темы заседаний: портативные и дешевые аналитические приборы (Отв. Н.К. Зайцев); рентгеновские методы анализа (Отв. Т.А. Куприянова); автоматизация и математизация хроматографического анализа (Отв. Ю.А. Каламбет, А.М. Долгоносов).

23 – 27 апреля, Москва, пансионат «Клязьма»: симпозиум «**Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях**» (Научный совет РАН по адсорбции и хроматографии при участии Комиссии по хроматографии НСАХ РАН)

3 – 5 мая, Санкт-Петербург: 13-й Международный симпозиум по обонянию и электронному носу (электронному языку) **ISOEN-2007** (International Symposium on Olfaction and Electronic Noses), 150 участников

28 – 31 мая, Нижний Новгород: XIII Конференция «**Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение**»

3 – 8 сентября, Москва: 2 Всероссийской конференцией с международным участием «**Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы**» (Комиссия по масс-спектрометрии),

26 - 30 августа, Саратов: X Международный аналитический Российско-Германо-Украинский симпозиум «**Аргус'2007 - Наноаналитика**» (Организаторы – НСАХ РАН, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Саратовский ГУ).

7- 12 октября, Туапсе: II Всероссийская конференция «**Аналитика России**» с международным участием (к юбилею академика Ю.А. Золотова) (Организаторы - РАН, Федеральное агентство по образованию РФ, НСАХ РАН, ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, Кубанский ГУ). Ответственный – д.х.н. Темердашев З.А. 350 участников.

2008 г.

- **18 – 22 февраля, Казань:** 6-й Международный симпозиум «**Современные методы многомерного анализа данных (WSC-6)** и двухдневная школа «**Введение в анализ многомерных данных**» (Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Российское хеометрическое общество при участии НСАХ РАН, ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН и Университета Ольборг (Дания)) Обращаться к секретарю оргкомитета Журавлевой Оксане wsa6@chemometrics.ru; Web: <http://www.chemometrics.ru/wsc6>
- **Апрель, Москва:** Всероссийская конференция «**Химический анализ (32 годичная сессия НСАХ РАН)**»; (НСАХ РАН, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова) Обращаться: Киселева Ирина Николаевна, тел./факс (495)952-34-20; E-mail: kiseleva@igic.ras.ru; Web: www.rusanalytchem.org
- **22 – 25 апреля**, Москва, МВЦ «КРОКУС ЭКСПО» (павильон 2. зал 8): 6-я Международная специализированная выставка аналитического оборудования «**A-TESTex**» при участии в организации – НСАХ РАН
- **1 – 6 июня**, Уфа, Абзаково, Башкирия: 7-я Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа «**ЭМА-2008**» (НСАХ РАН, НИИ безопасности жизнедеятельности Республики Башкортостан, Институт органической химии УНЦ РАН, Комиссия по электрохимическим методам НСАХ РАН); Web: www.risla.ru

- **Май – июнь**, Москва: Конференция «**Методы анализа и контроля качества воды**» в рамках Международного конгресса ЭКВАТЭК (ассоциация «Экоаналитика») Обращаться – Залетина Марина Михайловна, тел. (495) 939-41-28; E-mail: zaletina@analyt.chem.msu.ru
- **22 – 26 июня**, Санкт-Петербург: III Всероссийская конференция «**Аналитические приборы**» (РАН, НСАХ РАН, ВХО им. Д.И. Менделеева, СПбГУ, Центр экологической безопасности РАН). Обращаться – Телегина Елена Владиславовна. Коломиец Наталья Александровна, Лифанов Александр Ильич, тел: (812)578-94-40; E-mail: ap2005@rosanalyt.ru ; Якимова Нина Михайловна, тел.: (812) 428-40-88; факс: (812) 272-59-20; Web: www.rosanalyt.ru
- **22 – 26 сентября**, Воронеж: II Международный форум «Аналитика и аналитики» (РАН, НСАХ РАН, ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН, ИОНХ им. Курнакова РАН, Федеральное агентство по образованию, Воронежское областное правление РХО им. Д.И. Менделеева, Администрация Воронежской области, Воронежская государственная технологическая академия); Обращаться: Коренман Яков Израилевич, Суханов Павел Тихонович, Тел.: (4732) 550-762; Факс: (4732) 554-267; 553-856; E-mail: korenman@vgta.vrn.ru
- **5 – 10 октября**, Краснодар, пос. Агой Туапсинского р-на: **6-я Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу с международным участием** (к 100-летию М.А. Блохина); (НСАХ РАН, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Институт земной коры СО РАН);
- **13 – 18 октября**, Томск : VIII Научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (РАН, НСАХ РАН, СО НСАХ РАН, Томский политехнический университет); Обращаться: Ларионова Екатерина Владимировна. Тел.: (3822) 563-832; Факс: (3822) 563-435; E-mail: asfe08@asfe08.tpu.ru; Web: <http://asfe08.tpu.ru>

2009 г.

Конец июня, Йошкар-Ола: «Экоаналитика 2009» (Ассоциация «Экоаналитика», Марийский ГУ).

Сентябрь – октябрь, Краснодар, пос. Агой Туапсинского р-на: III Всероссийская конференция «**Аналитика России**»

Книги

4. Ю.А. Золотов. Кто был кто в аналитической химии в России и СССР. – М: КомКнига, 2006. – 272 с.
5. Баскин З.Л. В издательство «Профессионал» сдан подготовленный к публикации в теме «Аналитическая химия» «Нового справочника химика-технолога» раздел «Промышленный хроматографический контроль».
6. Г.К. Будников, Т.Д. Сорокина “История и методология химии в Казанском университете”. Изд-во КГУ, 2006. 168с.
7. Ю.М. Каргин, Г.К. Будников “Очерки истории электрохимии органических соединений в Казани”. Изд-во КГУ, 2006.156с.
8. Г.К. Будников “Химические знания в Волжской Булгарии” Ученые записки Казанского государственного университета. Естественные науки. Т.148, кн.1.- С.156-157.
9. Сибирцев В.С., Гарабаджиу А.В. «Флуоресцентные ДНК-зонды: введение в теорию и практику использования». – СПб.: НОУ «Экспресс», 2006. – 188 с., ил.).
8. А.Я.Яшин, Я.И.Яшин и Н.И.Черноусова
«Новый прибор для определения антиоксидантов в пищевых продуктах, биологически активных добавках, лекарственных препаратах, биологических жидкостях, косметических и химических продуктах «ЦветЯуза-01-АА», Москва, 2006, 120 с.
9. Пупышев А.А., Сермягин Б.А. Дискриминация ионов по массе при изотопном анализе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. 132 с.
10. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 276 с. – *совместно с Институтом химии твердого тела УрО РАН.*
11. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха. Практическое руководство. Изд.4 переработанное и дополненное. М.: БИНОМ: 2006. 528 с.
12. Справочник «Металлы и сплавы. Анализ и исследование» в 4-х томах Издательство «Профессионал» http://www.naukaspb.ru/gotovyatsya/analiz_met.htm и http://www.naukaspb.ru/gotovyatsya/analiz_met2.htm

