

Российская академия наук
Отделение химии и наук о материалах

Научный совет
по аналитической химии

Отчет за 2023 год

Москва 2023

Электронный отчет ИСАХ РАН

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

Бюро совета благодарит членов комиссий, отделений совета и организации, представившие материалы в отчет за 2023 г., а также председателей комиссий и членов совета, принявших участие в обработке поступившего материала

Научный совет поздравляет

Председателя совета

*Академика РАН **Ю.А.Золотова***

*с награждением орденом «Звезда» МГУ им М.В. Ломоносова,
с получением благодарности
от Президента России В.В. Путина в связи с 300-летием
Академии наук*

.....

*Членов совета – членов Российской академии наук– с
получением наград в связи с 300-летием Академии наук:
академиков РАН **М.В. Алфимова** *Error! Bookmark not defined.**

К.В. Григоровича,

Б.Ф. Мясоедова;

*член-корр. РАН **В.П. Колотова, Е.Н. Николаева,***

Р.Х. Хамизова, О.А. Шпигуна

.....

Члена бюро совета

*д.х.н., профессора кафедры органической химии Института
химии Санкт-Петербургского государственного университета*

Л.А. Карцову -

победителя Всероссийского конкурса

«Золотые имена высшей школы»

в номинации «За наставничество»

.....

Члена совета,

*д.х.н., профессора кафедры физики и химии Военно-воздушной
академии им. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина*

Н.Я. Мокшину

с получением звания

«Почетный работник сферы образования»

Поздравляем лауреатов премии совета за 2023 год

Молодежные премии

присуждены

к.х.н. А.С. Мальцеву

(Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск)

за работу «Совершенствование способов пробоподготовки образцов, обработки данных и метрологической оценки методик рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением».

.....

м.н.с. А.В. Горбовской

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

за разработку новых подходов к формированию полимерных функциональных слоев сорбентов для жидкостной хроматографии

.....

СОДЕРЖАНИЕ

НАУЧНЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В 2023 г.	7
МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	7
<u>Методы определения</u>	7
Спектроскопические методы	7
<i>Общие вопросы спектроскопических методов. Приборы</i>	7
<i>Рентгеновские методы</i>	9
<i>Атомно-эмиссионные методы</i>	12
<i>Атомно-абсорбционные методы</i>	21
<i>Спектрофотометрические методы</i>	23
<i>Методы колебательной спектроскопии</i>	26
<i>Другие спектроскопические методы</i>	28
Масс-спектрометрические и родственные им методы	36
Хроматографические и родственные им методы	53
<i>Общие вопросы хроматографии. Приборы</i>	53
<i>Газовая хроматография</i>	54
<i>Высокоэффективная жидкостная (в том числе ионная) хроматография</i>	56
<i>Хромато-масс-спектрометрия</i>	67
<i>Тонкослойная хроматография</i>	74
<i>Капиллярный электрофорез</i>	76
<i>Другие хроматографические методы</i>	80
Электрохимические методы	82
<i>Потенциометрия. Ионоселективные электроды</i>	82
<i>Вольтамперометрия</i>	83
<i>Электрохимические сенсоры</i>	88
Биохимические методы	100
Элементный анализ органических соединений	116
Другие методы определения	117
<u>Методы разделения и концентрирования</u>	118
Общие вопросы пробоподготовки	119
Сорбционные методы	119
Экстракционные методы	130
Другие методы разделения и концентрирования	134
<u>Методы обнаружения и идентификации</u>	138
СПОСОБЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ АНАЛИЗА И ОБРАБОТКИ ДАННЫХ. ОБЩИЕ ПОДХОДЫ К АНАЛИЗУ	139
Анализ в потоке	139
Тест-методы и средства	141
Химические сенсоры и бионические системы на их основе (электронный нос, язык, глаз)	146
Наноаналитика	153

Хемометрика. Математизация химического анализа	163
Метрология и стандартизация анализа	173
Общие вопросы пробоотбора	190
<i>ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ</i>	192
История и методология аналитической химии. Терминология	194
Общие вопросы аналитического приборостроения	195
НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ СОВЕТА В 2023 г.	196
КНИГИ	232
Авторский указатель	234

Методы определения

Спектроскопические методы

Общие вопросы спектроскопических методов. Приборы

1. ¹Разработан компактный анализатор для определения жирности молока, работающий по принципу оптической мультисенсорной системы (ОМС) – специализированного анализатора низкой селективности. В приборе использованы три самых распространенных светодиода, работающих в видимой области, которые попеременно освещают образец. Интенсивность света, прошедшего через слой образца, измеряется с помощью простого фотоприемника, а многомерная регрессионная модель рассчитывает содержание жира. Полученные предварительные результаты показали, что разработанная методика на основе светодиодов может быть достаточно точной для определения жирности молока в различных практических областях.

Surkova, A.; Shmakova, Y.; Salukova, M.; Samokhina, N.; Kostyuchenko, J.; Parshina, A.; Ibatullin, I.; Artyushenko, V.; Bogomolov, A. LED-Based Desktop Analyzer for Fat Content Determination in Milk. Sensors 2023, 23, 6861. <https://doi.org/10.3390/s23156861>

Salukova, M.; Surkova, A.; Shmakova, Y.; Samokhina, N.; Kostyuchenko, J.; Parshina, A.; Ibatullin, I.; Bogomolov, A. RGB LED Sensor for Fat Quantification in Milk. Eng. Proc. 2023, 48, 17. <https://doi.org/10.3390/CSAC2023-14927> <https://ria.ru/20231107/nauka-1907123106.html> (статья в СМИ)

²Исследована возможность применения спектроскопии комбинационного рассеяния в сочетании со сканирующей конфокальной микроскопией для углубленного изучения химического состава молока. Были получены гиперспектральные изображения образцов молока различного состава и предложены методы анализа данных, в частности метод многомерного разрешения кривых, для извлечения химической информации из сложных спектральных откликов. Полученные результаты показывают пространственное распределение основных химических компонентов – жира, белка и лактозы – в исследуемых образцах молока с помощью интуитивно понятных графических карт.

Surkova, A.; Bogomolov, A.; *Analysis of Milk Microstructure Using Raman Hyperspectral Imaging. Molecules* 2023, 28, 2770. <https://doi.org/10.3390/molecules28062770>

Участие Богомолова А.Ю. в конференции “AI & Media Innovation Summit” (18-22 сентября 2023, г. Санкт-Петербург).

Презентация на круглом столе «Цифровая трансформация и неразрушающие методы контроля при товарной и таможенной экспертизе» в рамках X Юбилейного Международного промышленного форума «Территория NDT 2023. Неразрушающий контроль. Испытания. Диагностика». 24 октября 2023, Экспоцентр, г. Москва.

³Предложены новые подходы к анализу данных, полученных от оптических мультисенсорных систем. Результаты опубликованы в журнале *Trends in Analytical Chemistry*. Было показано, что данные ОМС имеют признаки «больших данных» и требуют существенного пересмотра арсенала хемометрики, использующегося в традиционной спектроскопии.

Bogomolov A., Evseeva A., Ignatiev E., Korneev V. *New approaches to data processing and analysis in optical sensing. Trends in Analytical Chemistry* 160 (2023) 116950.

Богомолов А.Ю. *Оптические мультисенсорные системы в аналитической спектроскопии // IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием. 25-29 сентября 2023, Туансе.*

<https://nauka.tass.ru/nauka/17410419> (статья в СМИ)

^{1,2}Суркова А.А., к.х.н., melenteva-anastasija@rambler.ru; ^{1,2,3}Богомолов А.Ю., д.х.н., a.bogomolov@mail.ru (Самарский государственный технический университет, кафедра аналитической и физической химии).

2. Создание простых и дешёвых средств измерения аналитического сигнала на основе бытовых оптических устройств для получения растровых изображений. Проведена разработка надёжного и эффективного способа управления световым потоком, проходящим через лунки микропланшета с растворами определяемого поглощающего вещества и контрольного опыта, для формирования / измерения аналитического сигнала с высокой точностью в широком диапазоне значений. Развитые подходы – включая аппаратно-программные способы снижения уровня рассеянного излучения, попадающего на светочувствительный ПЗС/КМОП-датчик и расширения диапазона линейности функции отклика детектора – использованы при создании измерительных боксов для проведения цифрового цветометрического анализа (в том числе, двухкомпонентного) с помощью фотокамеры смартфона и

офисного планшетного фотосканера, а также фотометрического и флуориметрического анализа с помощью компактного **DIY**-спектрометра (**Do It Yourself**) на базе цифровой фотокамеры или USB-микроскопа.

Осколок К.В., к.х.н., k_oskolok@mail.ru; Моногарова О.В., к.х.н., o_monogarova@mail.ru; Гармай А.В., к.х.н., andrew-garmay@yandex.ru; (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория спектроскопических методов анализа).

Рентгеновские методы

1. Разработана методика анализа цинк-алюминий-магниевых сплавов, в том числе нанесенных на стальной прокат, методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Установлено влияние способа пробоподготовки на характеристики градуировочного графика. Исследованы условия определения, как основных легирующих элементов – Al, Mg, так и примесей – Pb, Fe, Cu, Si, Mn, Ni. Предложено использовать для коррекции матричного влияния альфа коэффициенты, выбранные по интенсивности рентгеновского излучения, с последующим автоматическим преобразованием градуировочной функции к линейному виду. Градуировочные графики в диапазонах: Mg (0,5-5,0%), Al (0,5-5,0%), Pb (0,0012-2,07%), Si (0,0005-0,12%), Cu (0,0006-5,95%), Mn (0,0004-0,00524%), Fe (0,0009-0,41%), Ni (0,0009-0,27%) получены с применением стандартных образцов и производственных проб, химический состав которых предварительно установлен методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Правильность разработанной методики подтверждена путем анализа стандартных образцов и сопоставлением результатов с применением теста Стьюдента.

Ермолаева Т.Н., д.х.н., профессор, etn@stu.lipetsk.ru; Якубенко Е.В., alyenka13@yandex.ru (Липецкий государственный технический университет, кафедра химии; Новолипецкий металлургический комбинат (НЛМК)).

2. Разработана методика двухстадийного рентгеноспектрального анализа (РСА) отходов магнитных материалов на основе Sm и Co. Для определения основных компонентов (Sm, Co) и примесей (Fe, Cu, Zr, Hf, Ti, Ni, Mn, Cr) исследованы и выбраны наиболее свободные от наложений линии. Первый этап разработанной методики заключается в первичной идентификации методом фундаментальных параметров (МФП), второй- в определении основных компонентов и примесей с помощью градуировочной

зависимости. Для этих целей разработаны образцы сравнения (ОС) возвратного сырья. Коэффициенты линейной корреляции градуировочных зависимостей с использованием ОС составляли не менее 0,9970. Пределы обнаружения находятся в диапазоне 0,001-0,02 % масс., нижние границы определяемых содержаний в диапазоне – 0,003-0,08 % масс. Сравнение с результатами ИСП-АЭС анализа показало отсутствие значимых различий. Разработанная методика позволит выполнять оперативный контроль химического состава при сборе, сортировке и сертификации отходов магнитных материалов на основе Sm и Co.

Arkhipenko, A.A.; Marina, G.E.; Doronina, M.S.; Korotkova, N.A.; Baranovskaya, V.B. X-ray Fluorescence Analysis of Waste Sm-Co Magnets: A Rational Approach. Recycling 2023, 8, 84. <https://doi.org/10.3390/recycling8060084>

Архипенко А.А., м.н.с. alexandra622@mail.ru; Марьина Г.Е., к.т.н. gelim@mail.ru; Доронина М.С., к.т.н., ms.semenova@gmail.com; Короткова Н.А., н.с., natalya.korotkova.95@mail.ru; Барановская В.Б., д.х.н., baranovskaya@list.ru (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Центр коллективного пользования физическими методами исследований веществ и материалов).

3. Микрорентгенофлуоресцентный анализ неоднородных объектов
Проведена работа по созданию способа восстановления рельефа поверхности образца, по приведённым характеристическим сигналам составляющих его химических элементов и первичного рентгеновского излучения, рассеянного тонкой репликой поверхности, искусственно сформированной из матрицы с малым средним атомным номером, полученных с помощью м-рентгенофлуоресцентного спектрометра в режиме картирования.

Осуществлена работа по моделированию методом Монте-Карло рентгеновских спектров образцов, измеренных на спектрометрах с дисперсией по длинам волн. Результаты проведённого исследования могут быть использованы, в частности, при анализе образцов, содержащих большие количества лёгких недетектируемых элементов, способом фундаментальных параметров, а также при разработке концепции виртуального рентгенофлуоресцентного спектрометра для применения в образовательных целях.

Осколок К.В., к.х.н., k_oskolok@mail.ru; Гармай А.В., andrew-garmay@yandex.ru; Моногарова О.В., o_monogarova@mail.ru (МГУ им. М.В.

Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория спектроскопических методов анализа).

4. Предложен ряд способов рентгенофлуоресцентного анализа археологических образцов железосодержащих пигментов (охры) эпохи верхнего палеолита:

- способ микрорентгенофлуоресцентного анализа порошкообразных образцов охры с использованием прессования в таблетки в чашку малого диаметра из борной кислоты. Показано, что для образцов массой 50.0 мг относительное стандартное отклонение не превосходит 14% для макрокомпонентов;
- способ прямого микрорентгенофлуоресцентного анализа небольших фрагментов охры неправильной формы без пробоподготовки. Показано, что возможно правильное определение – погрешность составляет 1–7% – макрокомпонентов с использованием метода фундаментальных параметров для расчёта массового содержания;
- предложен способ для анализа элементного состава образцов геологической и археологической охры с помощью рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением с переводом твёрдых проб в суспендированное состояние. Показано, что предлагаемые условия пробоподготовки и выбор внутреннего стандарта позволяют получать правильные – погрешность 5–20% и воспроизводимые – относительное стандартное отклонение 2–18% – данные как о макросоставе, так и о содержании микрокомпонентов в образцах.

Статкус М.А., д.х.н., statkusma@my.msu.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии; лаборатория концентрирования).

5. Предложен подход к определению состава новых биосовместимых материалов на основе церийсодержащих фосфатов кальция методом РФА ПВО. Определены диапазоны содержаний аналитов в растворах для правильного определения Са, Р, Се методом внешнего стандарта. Выбраны внутренние стандарты (Gd и Cu) и найдены условия для определения микро- и макрокомпонентов в растворах и суспензиях образцов. Показано, что при содержании кальция в пробе до 50 мг/л возможно правильное определение Са, Р и Се методом РФА ПВО в растворах и суспензиях с *Sr* 0,05 и 0,09 соответственно. Отмечена сходимость результатов, полученных методами внешнего и внутреннего стандарта при соответствующих разбавлениях растворов и суспензий.

В рамках работы по характеристике материалов произведений живописи методами спектрального анализа разработан подход к определению макро- и микрокомпонентов художественных красок «титановые белила», а также микропроб красочного слоя, отобранных с картин методом рентгеновской флуоресценции с полным внешним отражением (РФА ПВО). Подход включает приготовление суспензий образцов, определение Ti и Zn, а также Pb, Ca, Fe, Co и Cr с применением Co и Se в качестве внутренних стандартов. Установлены различия в химическом составе красок, производимых в разные периоды XX века. Сравнение полученных данных о составе титановых белил, выпускавшихся в СССР, с зарубежными рецептурами выявило ряд технологических признаков, которые позволяют идентифицировать пигменты на основе титана.

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

Атомно-эмиссионные методы

1. В решении проблемы улучшения метрологических характеристик методик АЭС-ИСП силикатного анализа геологических и технических материалов предложен и реализован новый подход, основанный на оптимальном сочетании направленных способов пробоподготовки с градуировкой по отношениям концентраций. Получены и обоснованы уравнения для градуировочных зависимостей, разработаны методики АЭС-ИСП силикатного анализа геологических материалов с силикатной, карбонатной матрицами, железорудного сырья и концентратов с метрологическими характеристиками сопоставимыми с аттестованными в системе ГОСТ процедурами.

Качин С.В., Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 6. С. 24-29; 2020. Т. 86. № 5. С. 16-21; 2021. Т. 87. № 6. С. 20-24; 2023. Т. 89. № 2. С. 43-48.

Качин С.В., д.х.н., kachin.s@yandex.ru (Сибирский федеральный университет, Красноярск).

2. Разработана методика определения оксисульфидов в конструкционной стали методом искровой атомно-эмиссионной спектроскопии (ИАЭС) с применением спектрометра ARL iSpark 8860,

оснащенного программной функцией обработки искровых диаграмм Spark-DAT. Для улучшения характеристики градуировочных графиков для определения Al, Ca, Mn и серы, образующих неметаллические включения (НМВ), дополнительно использованы стандартные образцы состава конструкционных сталей. Показано увеличение чувствительности определения Al и Ca и коэффициентов корреляция градуировочных графиков для определения Mn и серы. В связи с отсутствием стандартных образцов оксисульфидов концентрацию Al_2O_3MnS , $Al_2O_3MnSMgO$, $Al_2O_3MnSCaS$, $Al_2O_3CaOCaS$, $Al_2O_3CaOMgOCaS$ в стали предварительно определяли стандартным методом сканирующей электронной микроскопии с приставкой для электронно-зондового анализа (СЭМ с ЭДС) ASTM E1245 (способ 3). Показано, что определение концентрации оксисульфидов в конструкционной стали методом ИАЭС целесообразно проводить по скорректированным и разработанным алгоритмам программной обработки интегрального спектра в сочетании с псевдо-формулой. Установлено, что выбор подходящего алгоритма и псевдо-формулы целесообразно проводить на основании тестовой статистики Стьюдента путем сравнения концентраций НМВ, полученных методами СЭМ с ЭДС, с результатами ИАЭС. Сопоставлены искровые интервалы и время задержки интегрирования аналитического сигнала Al, Ca, Mg, Mn и серы. Подтверждена правильность результатов определения оксисульфидов методом ИАЭС в интервале с 500 до 1900 искр ($t_{эксп.} = 0,01$) и задержке интегрирования сигнала элементов 110 мкс ($t_{эксп.} = 0,23$). Методика измерения суммарной концентрации оксисульфидов методом ИАЭС апробирована на производственных образцах конструкционной стали. Подтверждено отсутствие систематической погрешности и правильность результатов ($t_{эксп.} < 4,30$) измерений. Установлено, что разработанный способ определения концентрации НМВ позволяет снизить продолжительность анализа с 18 ч (СЭМ с ЭДС) до 10 мин.

Пробенкова Э.А., Якубенко Е.В., Ермолаева Т.Н., Орехова Ю.Н. Совершенствование метода искрового атомно-эмиссионного спектрального определения оксисульфидов в конструкционной стали. Принята к печати в журнале Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2024. №1).

Изучены условия послойного анализа цинк-алюминий-магниевого сплавов и покрытий на их основе методом атомно эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (АЭС ТР). Исследования проводились на оптическом эмиссионном спектрометре тлеющего разряда GD Profiler 2 («HORIBA Jobin Yvon», Франция). Количественные измерения профиля и глубины кратеров с наиболее плоским дном проводили на профилометре Hommel-Etamic T8000

("HOMMEL-ETAMIC GmbH", Германия). Для контроля правильности определения химического состава применялся метод рентгенофлуоресцентного анализа (спектрометр S8 TIGER «Brueker AXS», Германия). Варьируя параметры тлеющего разряда (мощность и давление) установлено, что равномерность распыления образца достигается при давлении 700 Па и мощности 40 Вт. Градуировочные графики для определения Mg, Al, Si, Sn, Cu, Pb получали с учетом и без учета скорости распыления образца. Сравнение коэффициентов корреляции градуировочных графиков показало, что введение поправки на скорость распыления способствовало увеличению коэффициентов корреляции для Mg с 0,923 до 0,962; для Al с 0,988 до 0,996. Установлены пределы обнаружения и количественного определения нормируемых элементов. Сопоставление результатов анализа, полученных методами АЭС ТР и РФА с применением критерия Фишера, модифицированного или приближенного теста Стьюдента свидетельствует об отсутствии систематической погрешности результатов измерений. Разработанная методика может быть рекомендована для послойного анализа цинк-алюминий-магниевого сплава и покрытий на поверхности стального проката.

Ермолаева Т.Н., д.х.н., профессор, etn@stu.lipetsk.ru; Якубенко Е.В., alyenka13@yandex.ru (Липецкий государственный технический университет, кафедра химии, Новолипецкий металлургический комбинат (НЛМК).

3. Разработана методика атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) анализа феррогранатов состава $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Ga_yO_{12}$, где $x = 0,4 - 0,5$, а $y = 2,4 - 2,6$ с предварительным разложением пробы в микроволновой системе. Изучены и выбраны условия для микроволнового разложения образцов, обеспечивающие полное растворение исследуемых образцов: навеска 0,1 г, смесь 2 мл HNO_3 и 5 мл HCl , время выдержки 30 мин, температура выдержки 220 °С. Помимо оптимизации параметров растворения образцов, исследованы условия АЭС-ИСП анализа феррогранатов иттрия, легированных церием. Выявлено и исследовано влияние матричных компонентов (Y, Ce, Fe, Ga) на определяемые элементы. С целью минимизации матричного эффекта выбраны рабочие параметры спектрометра (мощность высокочастотного генератора 1400 Вт и скорость распылительного потока аргона 0,5–0,6 л/мин), позволяющие снизить влияние матричных компонентов на определение примесных элементов Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Sc, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Cd, Sn, Te, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er,

Tm, Yb, Lu, Pb. Исследования методом АЭС-ИСП проводили в аксиальном и радиальном режиме обзора плазмы для примесных элементов, и в радиальном режиме для матричных элементов. Пределы определения большинства аналитов находятся в интервале $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-4}$ массовых долей, %. Точность методики подтверждена методом введено-найдено, а также анализом образцов с аттестованными значениями. Стандартное отклонение находится в диапазоне 1 – 5 % в зависимости от выбранного режима обзора плазмы и определяемых аналитов. Разработанный метод позволяет определять макро- и микрокомпоненты в феррогранатах иттрия в широком диапазоне концентраций с высокой точностью.

Короткова Н.А., Петрова К.В., Барановская В.Б. Анализ церий-замещенных феррогранатов иттрия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с предварительным разложением в микроволновой системе. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023;89(11):24-33. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-11-24-33>.

Короткова Н.А., н.с., natalya.korotkova.95@mail.ru; Петрова К.В. к.т.н. gkv007@mail.ru; Барановская В.Б., д.х.н., baranovskaya@list.ru (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Центр коллективного пользования физическими методами исследований веществ и материалов).

4. Мембранное фракционирование с помощью трековых мембран использовали для определения размера микроэлементного состава водоизвлекаемых почвенных коллоидов (ВПК). Цель исследования – элементный состав узких фракций ВЭСК типичных черноземов в диапазоне 0,01–10 мкм. Использовалась микро- и ультрафильтрация через каскад мембранных фильтров из поликарбоната с трековым травлением с размером пор 5, 2, 1, 0,8, 0,4, 0,2, 0,1, 0,05, 0,03 и 0,01 мкм при комнатной температуре. Применялся метод ИСП–АЭС с использованием прямого распыления полученных фракций без разложения; Обнаружены Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Si, Sr, Ti, Zn, Ca, K, Mg, Na, P и S. Узкие фракции ВПК существенно отличаются. Для макро- и микроэлементов максимальные количества Si, Al, Fe и Ti и их максимальное процентное содержание наблюдаются во фракциях с размерами более 1 мкм, в то время как Ca, Mg, Mn, Cu, Zn, K и S накапливаются больше во фракциях с размерами менее 1 мкм. Разработанный подход обеспечивает препаративное выделение набора узких фракций ВПК в микрометровом-нанометровом диапазоне. Это позволяет получить

элементные профили почвы, которые выявляют четкие различия и индивидуальный характер каждой фракции, а также тенденции изменения минеральной матрицы и микроэлементного состава в зависимости от размера фракции.

Проскурнин М.А., д.х.н., профессор РАН, proskurnin@gmail.com;
Волков Д.С., dmsvolkov@gmail.com; Овсеенко С.Т. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория спектроскопических методов анализа).

5. Продолжается изучение возможностей анализа проб с органической основой методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии по способу сухого остатка. При анализе вязких органических жидкостей использована упрощенная схема минерализации непосредственно на электроде. Для анализа воскодержащих пастообразных проб, в т.ч. губной помады, предложен способ дозирования малого количества пробы в виде суспензии на торец электрода с последующим получением сухого остатка.

Savinov S. S., Zverkov N. A., Drobyshev A. I. Determination of elements in viscous organic liquids by arc atomic emission spectrometry // Journal of Applied Spectroscopy. 2023, v. 89, is. 6, p. 1015-1020. DOI: 10.1007/s10812-023-01460-7.

Савинов С.С., Панова А.Д. Способ спектрального определения микроэлементов в твердых воскодержащих пробах. Патент на изобретение № 2806045. Приоритет 22.09.2022. Опубликовано 25.10.2023. Бюл. № 30.

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

6. *Разработка методик анализа сурьмы высокой чистоты методами АЭС-ИСП и ЭТААС.* Сурьма высокой чистоты используется как прекурсор ряда получения полупроводниковых материалов: AlSb, GaSb, InSb, Sb₂Se₃, Sb₂Te₃ и т.д. Функциональные свойства материалов на основе сурьмы существенно зависят от уровня содержания элементов-примесей. Для контроля процесса получения сурьмы высокой чистоты методами рафинирования в сочетании с вакуумной дистилляцией и направленной кристаллизацией разработана АЭС-ИСП методика, позволяющая одновременно определять содержание 56 аналитов с пределами обнаружения (ПО) в диапазоне от $n \cdot 10^{-7}$ до $n \cdot 10^{-4}$ % мас. Оптимизированы параметры АЭС-ИСП анализа: максимальное значение аналитических сигналов (АС) аналитов к фону достигается при мощности ИСП 1150 Вт. Установлено, что

комплексный показатель состояния ИСП, оцениваемый по отношению спектральных линий Mg II 280.270/Mg I 285.213 в присутствии сурьмы в концентрациях до 40 г/л снижается не более, чем на 4-5 %. Коррекцию влияния сурьмы на АС аналитов проводили с использованием внутреннего стандарта – иттрия. Достигнутые ПО удовлетворяют требованиям ГОСТ на сурьму марки 5N. Для оперативного аналитического контроля и корректировки технологии получения высокочистой сурьмы разработана ЭТААС методика определения: Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb и Sn с ПО в диапазоне $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-3}$ % мас. Правильность методик АЭС-ИСП и ЭТААС подтверждена способом «введено-найдено».

Цыганкова А.Р., к.х.н., Гусельникова Т.Я., к.х.н.; Петрова Н.И., к.х.н. (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. Аналитическая лаборатория, Новосибирск).

Разработка АЭС-ИСП и АЭС-МП методик анализа высокочистого олова. Олово является одним из важных цветных металлов и используется в разных отраслях промышленности. Для контроля чистоты олова разработаны информативные АЭС-ИСП и АЭС-МП методики анализа. Изучены матричные влияния олова на АС аналитов. Установлено, что при АЭС-МП анализе для большинства спектральных линий аналитов наблюдается значительный завышающий матричный эффект при концентрации олова 2,5 г/л. При АЭС-ИСП анализе 17 аналитов: As, Au, Ba, Cr, Fe, Hf, Mg, Mo, Nb, Pb, Re, Sr, Ta, Ti, V, W и Zr не испытывают существенных матричных влияний при концентрации олова до 5 г/л. Разработанная АЭС-МП методика позволяет определять содержание до 33 аналитов с ПО в диапазоне от $n \cdot 10^{-6}$ до $n \cdot 10^{-2}$ % мас. При АЭС-ИСП анализе ПО 33 аналитов составляют от $n \cdot 10^{-7}$ до $n \cdot 10^{-3}$ % мас. Отметим, что определение 17 аналитов в растворах с концентрацией олова 5 г/л возможно при использовании градуировочных растворов, не содержащих матричный компонент (олово).

Полякова Е.В., к.х.н.; Коротаева А.Д.; Лепешонкова Ю.В.; Нагорная С.И. (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. Аналитическая лаборатория, Новосибирск).

Разработка методики ЭТИ-ДДП-АЭС анализа теллура высокой чистоты с предварительным концентрированием примесей. Развитие многоэлементных методик анализа теллура и его соединений является актуальной задачей. Теллур имеет высокое давление насыщенного пара, поэтому наиболее подходящим способом концентрирования микроэлементов

для последующего определения атомно-спектральными методами является вакуумная отгонка основы проб. В качестве коллектора для микропримесей используют оксид теллура, получаемый на поверхности проб в процессе вакуумного плавления при ~ 500 С. Для введения концентратов микропримесей в аргоновую плазму двухструйного дугового плазматрона (ДДП) впервые использовано устройство для электротермического испарения (ЭТИ). Изучено поступление теллура и аналитов в ДДП и выбрана оптимальная температурная программ ЭТИ: сушка при 100 °С - 50 с; испарение аналитов при 2400°С - 10 с. Установлено, что матричные влияния при ЭТИ-ДДП-АЭС минимальны и дополнительно выполнять стадию испарения основы пробы не требуется. ПО 16 аналитов: Ag, Al, Au, Ba, Bi, Be, Ca, Co, Fe, Ga, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr и V находятся в диапазоне от $n \cdot 10^{-10}$ до $n \cdot 10^{-7}$ % мас. Разработанная комбинированная методика ЭТИ-ДДП-АЭС анализа позволяет охарактеризовать теллур марки 8N.

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

7. Рассмотрены проблемы определения неорганических и органических форм олова в водах с различным уровнем солености. Изучена возможность разделения химических форм - жидкость-жидкостной экстракцией (ЖЖЭ), осаждением фторидами, иодидами, аммиаком, хлоридом железа (III) и сорбцией оловоорганических соединений (ООС). Химические формы олова разделили силикагелевым сорбентом Диапак С18 сорбцией ООС. В оптимизированных условиях разработали методику отдельного определения химических форм олова в природных водах комбинированными методами ИСП-спектрометрии с генерацией гидридов и СВЧ-минерализацией растворов. Концентрацию неорганической формы олова устанавливали после ее твердофазного отделения от оловоорганических соединений. Нижние границы определения аналита составили 0.03 мкг/дм³ (ИСП-МС) и 0.05 мкг/дм³ (ИСП-АЭС), что позволяет отдельно определять неорганические и органические формы олова в водах с различным уровнем солености. Методика позволит комплексно оценить токсикологическое воздействие форм олова на водную экосистему.

Temerdashev, Z., Abakumov, P., Bolshov, M., Abakumova, D., Pupyshv, A. Possibilities and Limitations of ICP-Spectrometric Determination of the Total Content of Tin, Its Inorganic and Organic Speciations in Waters with Different

Salinity Levels—Part 1: Determination of the Total Tin Content //Molecules. 28(16), 5967. 2023. doi: 10.3390/molecules28165967.

Temerdashev, Z., Abakumov, P., Bolshov, M., Abakumova, D., Pupyshev, A. Possibilities and Limitations of ICP-Spectrometric Determination of the Total Content of Tin and Its Inorganic and Organic Speciations in Waters with Different Salinity Levels—Part 2: Separate Determination of Inorganic and Organic Speciations of Tin // Molecules. 2023. 28(18),6615. doi 10.3390/molecules28186615.

Изучено влияние привнесенных бентонитовыми глинами в компонентный состав редкоземельных элементов на формирование кластерной структуры вин. Методами ИСП-АЭС и ИСП-МС с последующей хемометрической обработкой результатов определяли элементный образ почв, практически не содержащих РЗЭ ягод винограда, выращенных на этих почвах, и полученных из них виноматериалов сортов Каберне-Совиньон, Мерло, Молдова. Для стабилизации и осветления виноматериала использовали бентонитовые глины (БТ), которые оказались источниками РЗЭ. Дискриминантный анализ показал, что обработанные БТ виноматериалы внутри одного наименования являются однородными, разных наименований - разнородными по содержанию РЗЭ. Ввиду того, что РЗЭ в виноматериалах являются привнесенными, они слабо характеризовали их территориальную и сортовую принадлежность.

Temerdashev Z., Bolshov M., Abakumov A., Khalafyan A., Kaunova A., Vasilyev A., Sheludko O., Ramazanov A. Can Rare Earth Elements Be Considered as Markers of the Varietal and Geographical Origin of Wines? // Molecules. 2023. Vol. 28. Is. 11. 4319. doi: 10.3390/molecules28114319.

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

8. АЭС-ИСП определение 22 элементов в водо-спиртовых растворах сахаров и пектинов, выделенных из тканей плодов яблони. Для оценки элементного состава растворимых сахаров и пектинов из тканей плодов яблони (*Malus baccata*, *Malus mandshurica*, *Malus chamardabanica*), произрастающих в Северной Азии, была разработана методика АЭС-ИСП определения содержания Al, B, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Ni, P, S, Si, Ti, V и Zn. Получаемые из яблок водно-спиртовые растворы пектина и протопектина содержат 1-30 мкг/мл органических веществ. Для обеспечения стабильности плазмы и уменьшение влияния на результаты анализа полноты сгорания органического компонента использовали

дополнительную подачу кислорода в распылитель. Образцы в плазму вводили с помощью устройства IsoMist (Glass Expansion, Австралия), в котором температуру распылительной камеры поддерживали постоянной (+2 °С). Операционные условия анализа были следующими: мощность ВЧ-излучения 1.15 кВт; расход плазмообразующего Ar 12 л/мин; вспомогательного потока Ar – 0.5 л/мин, смеси аргона с кислородом в распылителе – 0.7 л/мин. Правильность результатов подтверждена способом добавок.

Практическое значение. Знание характеристик углеводного состава диких видов яблони *Malus* может быть полезно при селекции.

Stavitskaya Z., Dudareva L., Rudikovskii A., Garkava-Gustavsson L., Shabanova E., Levchuk A., Rudikovskaya E. Evaluation of the carbohydrate composition of crabapple fruit tissues native to Northern Asia // Plants. 2023. №12. 3472. <https://doi.org/10.3390/plants12193472>

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

9. Изучение минерального и химического состава вещества мелкозернистого и тонкозернистого вольфрамовых концентратов с помощью дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии и рентгеновских методов анализа. Исследован минеральный и химический состав вещества мелкозернистого и тонкозернистого вольфрамовых концентратов, полученных в результате обогащения лежалых хвостов Барун-Нарынского техногенного месторождения, с целью выявления фаз, снижающих качество конечного продукта. Показано, что обогащение вольфрамовых концентратов с помощью электромагнитной сепарации позволяет повысить их качество, удалить технологически вредные фазы и получить несколько видов сырья: вольфрамит-гюбнеритовый концентрат 3 сорта и шеелитовый твёрдосплавный концентрат. Кроме вольфрамовых концентратов в результате разделения исходного концентрата была получена магнетитовая фракция, соответствующая богатым железным рудам.

Практическое значение. Моноцит-содержащая фракция, выделенная электромагнитной сепарацией, обогащена редкоземельными элементами, которые наряду с вольфрамом входят в перечень основных видов стратегического минерального сырья.

Радомская Т.А., Канева Е.В., Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Чуешова А.Г., Белозёрова О.Ю., Митичкин М.А., Айсуева Т.С. Выявление фаз в

вольфрамовых концентратах, негативно влияющих на их качество // Технологическая минералогия в оценке качества минерального сырья природного и техногенного происхождения: Сборник статей по материалам докладов XV Российского семинара по технологической минералогии / Иркутск (17-18 мая 2023 г.) / Под редакцией В.В. Щипцова, Е.Н. Световой.

*Российское минералогическое общество, Комиссия по технологической минералогии, ФИЦ «Карельский научный центр РАН», Институт геологии КарНЦ РАН. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2023. С. 29-33.
https://doi.org/https://doi.org/10.17076/tm15_54*

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

Атомно–абсорбционные методы

1. Разработан подход для прямого определения элементов в высокосолёных матрицах методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии (ЭТААС) в вариантах высокого разрешения с источником сплошного спектра и низкого разрешения с линейчатыми источниками излучения и дейтериевой коррекцией фона. Азотная кислота использована в качестве химического модификатора. Предложено проводить оптимизацию режимов программы работы атомизатора – температур стадий термической обработки, атомизации и скорости потока защитного газа, таким образом, чтобы уравнивать чувствительность атомно-абсорбционных измерений анализируемых и градуировочных растворов. Для градуировки использовать стандартные растворы аналитов без добавки матрицы. При этом допустить использование различных режимов программы работы атомизатора при определениях с дозированием градуировочных растворов и анализируемых. Предлагаемый подход отработан на примере определения Ni и Cr в морской воде Черного моря. Методика определения элементов проверена по способу «введено-найдено». С использованием варианта ЭТААС высокого разрешения достигнуты пределы обнаружения (мкг/л): 0,12 для Cr и 0,09 для Ni (дозировка 80 мкл). Для метода ЭТААС низкого разрешения эти показатели хуже: 0,6 мкг/л (Cr) и 1 мкг/л (Ni) при дозируемом объеме пробы морской воды 10 мкл. Показана возможность применение метода ЭТААС для прямого определения содержания Cr и Ni в морской воде на два порядка меньше предельно допустимых значений.

Бурылин М.Ю., Копейко Е.С., Костюченко Е.С. Определение Cr и Ni в морской воде методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником сплошного спектра Принята к опубликованию в ЖАХ № 3, 2024 г.

Разработаны условия определения Ag в меди и никеле методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра на уровне 10^{-6} - 10^{-5} %. Найдены оптимальные температурные режимы программы атомизатора и количество вводимой никелевой основы в стандартные растворы серебра. Разработанные условия определения серебра апробированы при анализе высокочистых образцов меди и никеля (стандартные растворы Inorganic Ventures (США) с концентрацией 10 г/л) методом «введено - найдено». Максимальное значение относительной погрешности определений не превышало 13 %. Пределы обнаружения серебра составили: $1,8 \cdot 10^{-6}$ % в меди и $3,2 \cdot 10^{-6}$ % в никеле.

Бурылин М.Ю., Копейко Е.С., Костюченко Е.С. Определение серебра в высокочистых растворах меди и никеля методом ЭТААС высокого разрешения с источником сплошного спектра // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. № 10. С. 12-18.

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

2. Проведены исследования аналитических возможностей и методических особенностей метода атомно-абсорбционной спектроскопии с источником непрерывного спектра (ААС-ИНС) применительно к анализу материалов на основе фосфатов кальция (гидроксиапатитов и трикальцийфосфатов) с замещенными ионами РЗЭ. Для определения редкоземельных элементов (Eu, Yb, Tm) выбраны компромиссные условия анализа, позволяющие полностью атомизировать аналиты и нивелировать влияние матричных элементов. Изучено влияние различных модификаторов на сигнал РЗЭ. Выявлено увеличение сигнала Eu и Yb в 1,5 раза при использовании нитрата магния и ЭТДА. Сигнал Tm возрастает только при модифицировании поверхности графитовой кюветы раствором вольфрама с концентрацией 1 г/л. Собран статистический массив данных по ААС-ИНС анализу реальных образцов- гидроксиапатита и трикальцийфосфата, модифицированных европием в различных количествах ($\text{Ca}_{9,975}\text{Me}_{0,017}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_{9,95}\text{Me}_{0,033}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_{2,993}\text{Me}_{0,005}(\text{PO}_4)_2$).

Контроль правильности осуществлен методами варьирования навесок, контролем по процедуре синтеза, а также межметодным сличением.

Доронина М.С., к.т.н., ms.semenova@gmail.com; Барановская В.Б., д.х.н., baranovskaya@list.ru (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Центр коллективного пользования физическими методами исследований веществ и материалов. Москва).

Спектрофотометрические методы

1. Ранее для определения суммарного содержания антиоксидантов (С Σ) в пищевых продуктах было предложено использовать интервальные оценки (В.И.Вершинин, 2016). Этот метрологически корректный прием делает результат анализа устойчивым к индивидуальному составу смесей антиоксидантов (АО), присутствующих в пробах. Однако не ясно, как зависят интервальные оценки от выбора группового реагента и способа измерения обобщенного сигнала. Неизвестно также, как снизить неопределенность интервальных оценок (относительную ширину интервала возможных значений С Σ). Для получения ответов на эти вопросы в ходе проведенного исследования готовили и анализировали смеси АО ЕТ-типа с известными значениями С Σ порядка 10⁻⁵–10⁻⁴ моль/л. Обобщенные сигналы АО измеряли спектрометрическим методом по методикам Фолина-Чокальтеу (ФЧ) и FRAP, а затем вычисляли и сопоставляли традиционные и интервальные оценки С Σ . Для всех модельных смесей действительные значения С Σ оказались в границах вычисленных интервалов, но в случае ФЧ интервалы были шире и сдвинуты в сторону больших значений С Σ . Более надежную методику FRAP модифицировали (выражение концентрации АО в моль-экв/л, снижение времени экспозиции и замена вспомогательного реагента), что существенно сблизило коэффициенты чувствительности индивидуальных АО и втрое уменьшило относительную ширину интервалов. Модифицированную методику FRAP использовали для группового анализа вин, чайных настоев и соков. Получены и сопоставлены соответствующие интервальные оценки.

Вершинин В.И., Аналитика и контроль (в печати).

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

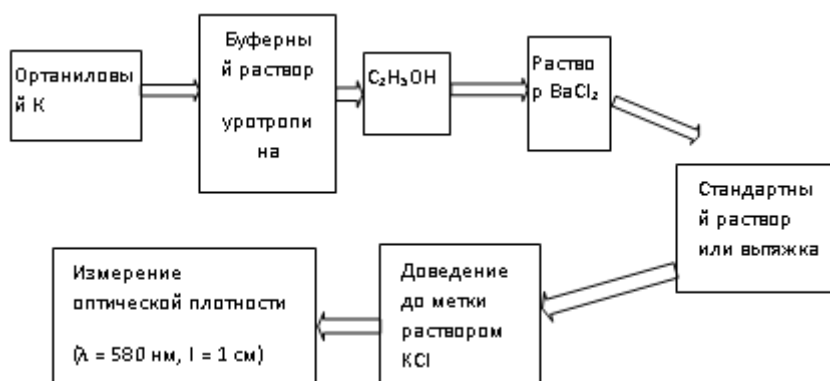
2. *Спектрофотометрическое определение пищевых красителей в напитках.* Предложен способ определения пищевых красителей «Желтый солнечный закат» (пищевая добавка E110) и «Кармуазин» (пищевая добавка E122) в их смешанных растворах спектрофотометрическим методом, основанным на измерении оптической плотности растворов при 480 нм и 515 нм и предварительно определенных удельных коэффициентов светопоглощения. Предложенная методика была апробирована на модельных растворах смесей красителей с различным соотношением компонентов. Проведен анализ нескольких безалкогольных напитков на содержание этих красителей.

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

3. Исследованы отходы деревообрабатывающего предприятия УР (на примере золы) на содержание макро- и микрокомпонентов, установлены возможности обогащения с целью дальнейшего применения золы в качестве удобрения.

Трубачева Л.В. к.х.н., trub12@mail.ru (Удмуртский государственный университет, кафедра фундаментальной и прикладной химии. Ижевск).

4. Разработан спектрофотометрический метод определения содержания подвижной серы в почвах в присутствии ортанилового К, предусматривающий реализацию алгоритма



Лоханина С.Ю., swetlei@mail.ru (Удмуртский государственный университет. Ижевск).

5. Для оценки возможности использования органических реагентов – производных β-аланина – для селективного маскирования отдельных ионов

металлов проведено исследование их комплексообразующих свойств. Методом спектрофотометрического титрования определены значения констант устойчивости комплексов глицина, β -аланина, таурина N-[1,1-бис(гидроксиметил)-этил]- β -аланина и N,N-бис-(2-гидроксиэтил)- β -аланина с палладием (II). Сформулированы закономерности влияния строения реагентов на их свойства. Рассчитаны значения молярных коэффициентов поглощения исследуемых комплексов.

Г.П. Жарков, М.А. Ястремская, А.В. Павлушин, Ю.С. Петрова, Л.К. Неудачина. Исследование комплексообразования палладия (II) с элементарными аминокислотами в водном растворе спектрофотометрическим методом // ЖНХ. 2023. Т. 68, № 3. С. 349-356.

Жарков Г.П., gennady.zharkov@urfu.ru; Петрова Ю.С., к.х.н., j.s.petrova@urfu.ru; Неудачина Л.К., к.х.н., Ludmila.Neudachina@urfu.ru (Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, кафедра аналитической химии и химии окружающей среды. Екатеринбург).

6. На примере биологически активных веществ (ароматических аминов, α -аминокислот, антибиотиков аминокликозидного и β -лактамного ряда, анионных поверхностно-активных веществ) предложены четыре типа реакций (азосочетания, протолитической и окислительной конденсации, ионной ассоциации), которые сопровождаются образованием гидрофобных окрашенных аналитических форм соответствующих органических аналитов. Показано, что в данных системах, возможно повышение гидрофобности как исходных реагентов, например, тетрафторборатов солей диазония, так и аналитических форм (азосоединения, основания Шиффа, пурпур Руэманна, ионные ассоциаты с ПАВ). Рассмотрены возможности различных способов дериватизации органических аналитов с образованием окрашенных аналитических форм с повышенной гидрофобностью для наилучшего закрепления на твердых матрицах и разработки на их основе тест-систем, которые могут быть применены для контроля качества различных объектов с достаточно низкими метрологическими характеристиками.

Доронин С.Ю., д.х.н., doroninsu@mail.ru; Русанова Т.Ю., д.х.н., tatyanarys@yandex.ru; Косырева И.В., к.х.н., i_kosyreva@mail.ru (Саратовский национальный исследовательский университет, Институт химии, кафедра аналитической химии и химической экологии).

7. Композитный материал на основе треугольных нанопластинок серебра (ТНП Ag) и пенополиуретана предложен для химического анализа. Обоснованы перспективы его применения в твердофазно-цветометрическом определении органических тиолов. **Полный текст см. в разделе Наноаналитика.**

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

Методы колебательной спектроскопии

1. Проведено ИК-спектроскопическое изучение комплексов метионин – водорастворимый полимер (поли-N-винилпирро-лидон, поли-N-винилкапролактам поливинилформамид, поли-N-винилимидазол, поли-1-винил-1,2,4-триазол, полиакриламид). Проанализированы характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах водных растворов полимеров до и после их взаимодействия с метионином. Комплексообразование полимеров с метионином происходит в результате формирования водо-родных связей между $>C=O$ группами полимеров и функциональными группами аминокислоты. В системах полимер-метионин-вода наблюдается смещение полос валентных колебаний $\nu_{C=O}$ лактамного цикла и $\nu_{C=N}$ азольного цикла, а также полос поглощения аминогрупп полимеров. Полученные результаты позволяют сделать вывод о структуре комплексов полимеров с метионином: наименее прочный комплекс образуется в системе полиакриламид-аминокислота, наиболее прочный – в системе поли-N-винилимидазол-аминокислота при концентрации метионина $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Возможность образовывать прочные комплексы с аминокислотой позволит применять синтезированные полимеры в качестве экстрагентов при анализе фармацевтических препаратов, содержащих метионин.

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

2. ИК-Фурье спектроскопия диффузного отражения с двумерной корреляционной спектроскопией (2D-COS) использована для идентификации

почвенного органического вещества (ПОВ) чернозема, включая гуминовые вещества, а также компоненты минеральной силикатной матрицы почвенных образцов. Проведено сравнение образцов различного землепользования (степь, защитная полоса, пар и пашня) многолетнего полевого опыта. Построены гомоспектральные 2D-COS карты для размерных фракций, полученных методом мокрого фракционирования, и размер фракции использовался в качестве корреляционной переменной (внешнего возмущения) 2D-COS. Синхронные карты характеризуются основными областями корреляции 4000–3600 (водородные связи), 1800–1150 (ПОВ) и 1100–200 см^{-1} (кварцевая матрица). Диапазон ПОВ может быть использован в качестве сигнатуры образцов, выделяющих две пары, степь – пар и пахотная земля – защитная полоса, по корреляциям на 1340–1320 (CH_2) и 1670 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). Асинхронные карты 2D-COS показывают полосы 3690–3620, 2930–2830, 1640–1250, 1160, 1070, 797, 697, 505 и 400 см^{-1} , последние 5 указывают на увеличение доли силиката в кварце в мелких фракциях. Проявление асинхронных корреляционных полос 1650, 1580–1560, 1444, 1340 и 1250 см^{-1} , не имеющих существенного вклада неорганических компонентов почвы, обусловлено карбонильными, карбоксилатными и ароматическими колебаниями $\text{C}-\text{C}$; порядок их появления (накопление соответствующих веществ в более крупных фракциях) различен для каждого землепользования. Предложенный подход обеспечивает идентификацию компонентов ПОВ с достаточной надежностью для ИК-диапазонов ПОВ, которые трудно использовать в исходных ИК-спектрах из-за низкой интенсивности и доминирующего вклада матричных полос.

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

3. Методами молекулярной спектроскопии исследованы процессы конъюгации L-аскорбиновой кислотой с изомальтитом в этанольной среде. Анализ электронных спектров реакционных систем (1:1), регистрируемых в ходе процессов взаимодействия компонентов подтверждает сохранение их структуры (отсутствие окислительной деструкции). ИК-Фурье спектроскопия, в том числе в варианте диффузионного отражения, позволила установить характер конъюгации эндиольного фрагмента аскорбиновой кислоты со вторичными ОН-группами ациклической структуры изомальтита.

Поляриметрические исследования поведения выделенного конъюгата в водной среде показывают нестабильность последнего, тогда как в его глицериновых суспензиях (1-10%) характер конъюгации сохраняется, а дисперсные системы седиментационно устойчивы. Изученный конъюгат перспективен к применению в пищевых и косметических системах, в настоящее время проводятся токсикологические испытания.

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

Другие спектроскопические методы

1. Предложена концепция иммобилизованных сорбционных микрозондов для концентрирования и цветометрического определения окрашенных аналитических форм. В качестве зондов, дающих цветометрический аналитический сигнал за счет концентрирования окрашенных аналитических форм, рассматривались отдельные частицы сорбентов, распределенные на небольшой площади 1×1 мм и прикрепленные к простой в изготовлении полоске с клейким слоем. Цветометрические отклики непосредственно записаны с помощью сканера с разрешением 1200 dpi, отделены от фона и обработаны для получения информации о количествах аналитов. В качестве окрашенных определяемых веществ для проверки концепции использовали пищевые красители Зеленый прочный FCF и Понсо-4R. Исследованы микрозонды на основе кремнезема, модифицированного четвертичными аммониевыми основаниями, и оксида алюминия. Обнаружены некоторые особенности адсорбции аналитов на поверхности зондов и их сканометрического детектирования. Показано, что предложенный метод применим для определения 1–7 мг/л красителей.

Тихомирова Т.И., д.х.н., tikhomirova-tatyana@yandex.ru; Апяри В.В., д.х.н., apyari@mail.ru **Error! Bookmark not defined.** (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория спектроскопических методов анализа).

2. Предложены методы селективного определения немодифицированных фуллеренов C_{60} и C_{70} в их смесях в бензоле, толуоле и н-гексане. Интенсивность и параметры флуоресценции зависят как от фуллерена, так и от растворителя, что обеспечивает условия количественного определения обоих фуллеренов в их смесях без разделения. Пределы

обнаружения C_{60} в н-гексане и C_{70} в бензоле при выбранных условиях составляют 7 и 2 нмоль/л соответственно. Подход апробирован на реальных смесях фуллеренов C_{60} и C_{70} .

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

3. ¹Прикладные исследования с помощью фототермической спектроскопии (ФТС) сосредоточены на биомедицинских науках и биофотонике, материаловедении, химии и науках о Земле. Возможности фототермических методов во всех этих областях базируются на пяти основных группах характеристик, а именно: (1) высокая чувствительность измерений; (2) одновременная неразрушающая оценка оптических и теплофизических параметров объекта; (3) широкий спектральный диапазон, от УФ до ИК; (4) высокое пространственное разрешение с возможностью микроскопической реализации и (5) широкий выбор объектов, в том числе со сложной композицией. Эти особенности приводят к постоянному расширению областей применения ФТС, а исследуемые при помощи фототермических методов объекты имеют очень сложный химический состав и структуру, включая наноматериалы, молекулярные и супрамолекулярные ансамбли, динамически меняющиеся образцы и живые системы. Для фундаментальных исследований и практического применения методы исследования и анализа должны обеспечивать высокую прецизионность и в то же время правильность измерений. Для ФТС, учитывая его чувствительность и пространственное разрешение, эти параметры становятся особенно важными. Однако еще одна специфическая проблема ФТС заключается в том, что эти методы основаны на взаимосвязи двух групп явлений: поглощения света и теплопередачи, которые вносят свой вклад в сигнал. С точки зрения аналитических задач и универсальности метода это значительно повышает чувствительность и число практических задач. Однако с точки зрения точности это делает проблему метрологического обеспечения очень сложной. Более того, понятия правильности и прецизионности, основанные только на статистической обработке имеющихся данных, могут привести к неверной интерпретации и, следовательно, неверным решениям для таких комплексных методов, как ФТС. Таким образом, ФТС нуждается в метрологическом сопровождении, основанном на требованиях современной концепции прослеживаемости и

неопределенности измерений (стандарты серии ISO 17.020: 5725 и серия ISO/IEC Guide 98) и соответствующем планировании эксперимента.

В исследовании впервые использована концепция неопределенности в фототермических измерениях. В качестве фототермического метода выбрана термолинзовая спектрометрия (ТЛС), так как она используется для определения светопоглощения (и концентрации), а также теплофизических параметров исследуемых материалов и используется для большого числа задач и образцов. Для наиболее распространенных комбинаций «инструментальная реализация метода – прикладная задача», включая времяразрешенные и стационарные термолинзовые измерения тонкодисперсных растворов, растворителей с различными термооптическими свойствами и супрамолекулярных химических систем, рассчитан бюджет неопределенности и результаты сравнены со статистической обработкой в концепции правильность/прецизионность. Установлено, что для основных задач (аналитические измерения концентрации или светопоглощения) наблюдается увеличение числа факторов в бюджете неопределенности, при этом увеличивается количество факторов типа А (статистических) и высокий общий класс точности. Напротив, при комплексной характеристике дисперсных систем (размеры и теплофизические параметры) факторы типа Б (априори заданные/известные параметры) начинают играть более важную роль. Концепция неопределенности обеспечивает более надежное прогнозирование точности измерений по сравнению с чисто статистической обработкой ошибок прибора и параметров растворителя. В исследуемых условиях для определения теплофизических параметров наноматериалов, в том числе силикатных наножидкостей и оксида графена. В оптимальных режимах измерений ТЛС позволяет выявить тонкие изменения светопоглощения из-за супрамолекулярных взаимодействий между планарными органическими соединениями (взаимодействие π - π) и планарными соединениями с комплексами металлов (взаимодействие π - d).

²Для самого распространенного термооптического метода, термолинзовой спектрометрии, на основе разработанного подхода к описанию фототермических эффектов в дисперсных системах и неравномерно поглощающих объектах, показаны возможности определения частиц микропластика и нанопластика и оценки их размера. **Полный текст см. в разделе Наноаналитика.**

³*Температурно-зависимая ИК-спектроскопия силикатных почв с кластерным анализом для дифференциации почв.* Температурно-зависимая

ИК-спектроскопия является высокоинформативным методом для анализа сложных образцов, который может быть использован наряду с различными методами кластерного анализа. На его основе разработана модель идентификации и классификации силикатных почв по почвенному органическому веществу (ПОВ), ПОВ-матричным взаимодействиям и биогенному кремнию. Используются черноземы и дерново-подзолистые почвы различного происхождения и различных видов сельскохозяйственного использования. Эти почвы подвергались сухому и мокрому гранулометрическому фракционированию с получением широкого спектра фракций почвенных частиц и микроагрегатов различного химического состава. Отобраны и сопоставлены иловая (менее 2 мкм) и пылевая (2–5 мкм) фракции, а также более крупные фракции 20–30, 40–50 и 100–200 мкм как наиболее характерные и представительные для почв выбранных типов. Выявлены различия в составе и температурном поведении полос, отнесенных к разным функциональным группам в среднем и дальнем ИК-диапазонах спектра. Среди них водородные связи, карбоксилаты и другие функциональные группы ПОВ, ароматические и алифатические фрагменты, группы, ассоциированные с фитолитами и неорганическим кварцем. Проведено оценочное сравнение подходов, основанных на прямом (классическом) анализе ИК-спектров, прямом анализе температурно-зависимых ИК-спектров, а также различных подходах к кластерному анализу данных с машинным обучением и без него (включая алгоритмы снижения размерности: PCA, NMF, t-SNE и LDA). Получены результаты дифференциации землепользования (косая степь, пар, пахотные земли, полевая лесополоса) с оценкой химических изменений почв при деградации и рекультивации земель.

^{1,2,3}Проскурнин М.А., д.х.н., профессор РАН, proskurnin@gmail.com;
^{1,2}Хабибуллин В.Р., vladhab1995@gmail.com; ^{1,3}Михеев И.В.,
mikheev.ivan@gmail.com ; ³Волков Д.С. **Error! Bookmark not defined.**,
dmsvolkov@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория спектральных методов анализа).

4. Изучена возможность использования обычного калибратора мониторингового в качестве портативного и недорогого прибора для флуориметрического определения сульфаниламидов после их реакции с флуорескамином. Измерения люминесценции калибратором основаны на облучении исследуемого образца лампой прибора с широкополосным спектром в видимой и ближней УФ-областях и одновременной регистрации

вторичного излучения детектором прибора. Испытаны два типа кювет с черными светопоглощающими стенками, исключающими отражение собственного излучения. В качестве хорошего варианта для таких измерений предложены коммерчески доступные черные пластиковые микропробирки типа Eppendorf («LightSafe»). Показано, что калибратор мониторов может быть использован для оптимизации условий определения. На примере сульфаниламида и сульфаметазина показано, что процедуру следует проводить при рН 4–6, концентрации флуорескамина 200 мкмоль/л и времени взаимодействия 40 мин. Предел обнаружения сульфаниламида и сульфаметазина с помощью калибратора составляет 0.9 мкмоль/л и 0.8 мкмоль/л соответственно, что сопоставимо с их спектрофотометрическим определением.

Предложен способ определения хинина с использованием калибратора мониторов. Выбраны условия измерений. Хинин можно определять в диапазоне 60–750 мкмоль/л, предел обнаружения составляет 20 мкмоль/л. Определению не мешают распространенные неорганические ионы, а также подсластители и регуляторы кислотности, присутствующие во многих напитках. Разработанный способ определения применим для анализа газированных напитков и лекарственных препаратов. По сравнению с традиционным спектрофлуориметром калибратор мониторов характеризуется компактностью, мобильностью, возможностью регистрации люминесценции в кюветах различных размера и формы и меньшей стоимостью.

Горбунова М.В., masha13_1992@mail.ru; Апяри В.В., д.х.н., apyari@mail.ru; Дмитриенко С.Г., д.х.н., s.g.dmitrienko@yandex.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования).

5. Разработана методика количественного определения глюкозамина и хондроитина в пищевых добавках на основе ЯМР-спектроскопии низкого (80 МГц) и высокого (500-600 МГц) разрешения. Результаты валидации с точки зрения точности, прецизионности, воспроизводимости и предела обнаружения показали, что разработанный метод может быть использован для анализа пищевых добавок. Кроме того, Метод ЯМР был использован для определения метилсульфонилметана, мальтодекстрина, ацетата и неорганических ионов таких как калий и хлорид. ЯМР низкого разрешения является дешевой альтернативой более дорогим измерениям ЯМР в сильном поле для контроля качества пищевых добавок.

K. Adels, G. Elbers, B. Diehl, Y. Monakhova Anal. Sci. (2023)
<https://doi.org/10.1007/s44211-023-00433-2>

На примере растительного сырья Алоэ вера (*A. vera*) была сравнена эффективность спектроскопических методов (ЯМР 80 МГц, БИК, ИК и УФ-спектрометрии) для одновременного определения (поли)сахаридов и органических кислот. В качестве эталонных методов использовали ЯМР 500 МГц и высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ). Данные УФ-ВИД можно использовать только для идентификации добавленных консервантов (бензойной и сорбиновой кислот) и мальтодекстрина. БИК- и ИК-спектроскопия в сочетании с многомерной регрессией дают возможность количественно определять глюкозу, аловерозу, лимонную, изолимонную, яблочную, молочную кислоту и фруктозу. Измерения ЯМР в низком поле можно использовать для количественного определения аловерозы, глюкозы, яблочной, молочной, уксусной и бензойной кислот. ЯМР-спектроскопия низкого разрешения является наиболее подходящим методом для контроля качества продуктов Алоэ веры.

F. Block, A. May, K. Wetzel, K. Adels, G. Elbers, M. Schulze, Y. Monakhova (2023) Talanta Open 7 (2023) 100220 <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4376927>.

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

6. Проведено моделирование двух первых этапов процесса импринтинга белков: (i) протонирования аминокислотных остатков белка в кислых условиях и (ii) добавления молекул-шаблонов для образования новых сайтов связывания. Проведено теоретическое изучение влияния условий импринтинга на структурные изменения в белковой матрице и лиганд-белковые взаимодействия. Методом молекулярной динамики при различных значениях pH показано, что механизм изменения конформационного состояния бычьего сывороточного альбумина (БСА) связан со смещением молекулярных доменов относительно друг друга. Рассчитанные конформационные изменения в молекуле БСА при различных значениях pH подтверждены методами флуоресценции и спектроскопии кругового дихроизма.

P.M. Ilicheva, E.S. Fedotova, K.Yu. Presnyakov, V.S. Grinev, P.S. Pidenko, N.A. Burmistrova. Theoretical Design of Imprinted Albumin against Foodborne Toxins Molecular Systems Design & Engineering. Royal Society of Chemistry. In press

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

7. Изучено взаимодействие антрациклинового антибиотика митоксантрона с люминесцентными квантовыми точками. Митоксантрон эффективно тушит люминесценцию квантовых точек, прикрепляясь к их поверхности в водном коллоиде. Тщательный отбор архитектуры квантовых точек со значительным тушением люминесценции в присутствии митоксантрона позволит в будущем разработать простой и быстрый метод определения концентрации митоксантрона на основе тушения флуоресценции квантовых точек. Чтобы найти наиболее чувствительную к присутствию митоксантрона архитектуру квантовых точек, в качестве детекторных систем были исследованы два типа наночастиц: (i) серия фракций некадмиевых AgInS/ZnS, отобранных по размеру, и (ii) легированные CdZnSeS и CdZnSeS/ZnS. Все протестированные квантовые точки в водных коллоидах были покрыты тиогликолевой кислотой в качестве лиганда, стабилизирующего поверхность. Исследование интенсивности и времени жизни люминесценции, уменьшающихся в присутствии митоксантрона, позволило оценить влияние структуры и состава на эффективность тушения люминесценции. Детальное исследование показало преимущественно статический механизм тушения, через образование комплексов с высокими константами связывания. Широкая вариабельность состава и размеров квантовых точек позволила достичь низких пределов обнаружения МТХ (3 и 5 нМ для третьей фракции AgInS/ZnS и CdZnSeS/ZnS QDs, соответственно). Таким образом, использование люминесцентных QDs в качестве системы прямого обнаружения является перспективным.

Tsyupka D.V., Mordovina E.A., Ponomaryova T.S., Drozd D.D., Goryacheva I.Yu., Goryacheva O.A. Luminescence behavior of colloid quantum dots in the presence anthracycline antibiotic mitoxantrone: surface interaction and luminescence quenching, size and composition dependence, potential for clinical study. [Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects](#), 2023, 671, 131648, 10.1016/j.colsurfa.2023.131648

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

8. Предложено использование β -циклодекстринов (ЦД) в качестве модификатора серебряных наночастиц (СНЧ) для улучшения определения

противоопухолевого препарата метотрексата (МТК) в моче человека с использованием спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). Проведено детальное изучение: 1) условий синтеза (концентрация ЦД и время реакции); 2) условий регистрации ГКР сигнала (рН, ионная сила, разбавление образцов мочи) для максимизации аналитического сигнала и отношения сигнал/шум; 3) влияния мешающих компонентов, входящих в состав человеческой мочи. Показано, что применение СНЧ-ЦД позволяет получить в 7 раз более интенсивный ГКР сигнал МТК по сравнению со стандартными СНЧ, что позволяет упростить анализ и повысить его точность, уменьшая влияние эндогенных компонентов биожидкостей. Дополнительно обнаружена плохая корреляция между плазмонными свойствами СНЧ-ЦД с их способностью усиливать ГКР сигнал МТК. Этот результат имеет более общее значение для ГКР, поскольку демонстрирует: (а) необходимость осторожного применения электромагнитного механизма КР усиления для интерпретации усиливающих свойств ГКР подложек и (б) необходимость оптимизации синтеза ГКР подложек с использованием только ГКР сигнала, а не спектров экстинкции. На основе полученных результатов разработана конкурентоспособная методика определения МТК в образцах мочи пациентов, в которой отсутствует необходимость в этапе пробоподготовки благодаря использованию СНЧ-ЦД. Также возможна адаптация данной методики для определения в моче или иных объектах сложного состава других аналитов, обладающих хорошим сродством к молекулам ЦД.

Markina N.E., Goryacheva I.Yu., Markin A.V. Amplification of SERS signal of methotrexate using beta-cyclodextrin modified silver nanoparticles. Colloids and Interfaces, 2023, Vol. 7, P. 42.

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

Масс-спектрометрические и родственные методы

1. Аргидные ионы в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП):

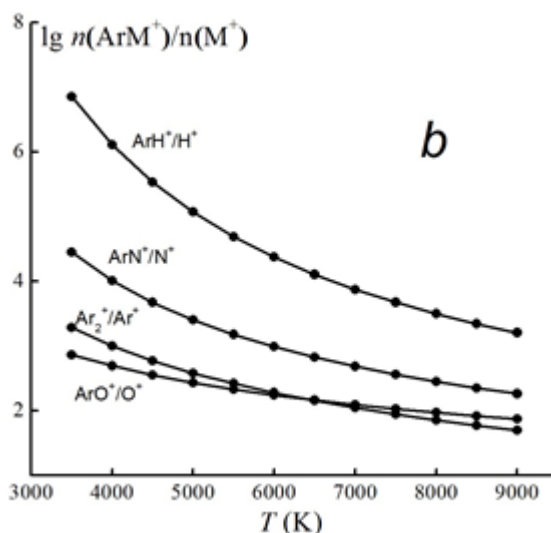
¹Обзорно изучено проявление в методе МС-ИСП однозарядных аргидных ионов AgM^+ , создающих сильные спектральные помехи. Обобщены опубликованные данные по определению энергий диссоциации ионов AgM^+ экспериментальными и теоретическими методами. Обсуждена связь энергий диссоциации аргидных ионов с их интенсивностями в масс-спектре.

Рассмотрено экспериментальное определение численных значений уровня помех ArM^+/M^+ в МС-ИСП и влияние различных приборных и операционных факторов на это отношение. Указаны основные пути учета, снижения интенсивности ArM^+ в масс-спектрах или полного удаления помех аргидных ионов. Сделаны выводы, заключения и рекомендации по рассмотренным публикациям.

Пупышев А.А. Однозарядные аргидные ионы ArM^+ в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Обзор // Ж. аналит. химии. 2023. Т. 78. № 9. С. 783-806. <https://doi.org/10.31857/S0044450223090116>

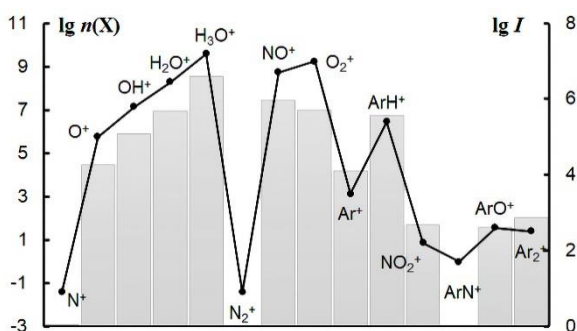
²Экспериментально исследовано поведение металлоаргидных и основных фоновых аргидных ионов в условиях МС-ИСП в зависимости от высокочастотной мощности плазмы и скорости транспортирующего потока аргона. Теоретически методом термодинамического моделирования изучено поведение указанных аргидных ионов при варьировании температуры плазмы и скорости транспортирующего потока аргона. Отмечены общие закономерности изменения интенсивности аргидных ионов и эффективности их образования при варьировании операционных параметров индуктивно связанной плазмы. Достигнуто хорошее совпадение полученных экспериментальных и теоретических зависимостей.

Изменение эффективности образования фоновых аргидных ионов ArM^+/M^+ в зависимости от температуры плазмы



³Основные фоновые ионы в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Изучена возможность изучения методом термодинамического моделирования проявления основных фоновых ионов, образованных главными элементами индуктивно связанной плазмы (H, N, O и

Ar), при операционных параметрах режимов нормальной и холодной плазмы. Методом термодинамического моделирования в диапазоне температур от 3000 до 8000 К рассчитан количественный состав основных фоновых ионов в МС-ИСП в зависимости от температуры плазмы. Проведено его сравнение с экспериментальными данными измерений масс-спектров основных фоновых ионов и показана высокая степень корреляции между теоретическими и экспериментальными результатами. Совпадение расчетов и экспериментов подтверждает правильность использованной термодинамической модели термохимических процессов в МС-ИСП и ее применимость для последующих расчетов при решении различных аналитических задач. С использованием сравнения теоретических и экспериментальных масс-спектров основных фоновых ионов ИСП в различных ее режимах показана возможность однозначной оценки газокинетической температуры плазмы.



Сопоставление рассчитанных (столбики) логарифмов концентраций $\lg n(X)$ [1/см³] фоновых ионов X с логарифмами экспериментальных интенсивностей (точки) $\lg I$ [импульс/с] этих ионов при расчетной температуре “холодной” плазмы 3000 К.

Все работы мирового уровня.

^{1,2,3}Пупышев А.А., д.х.н., профессор, Pupyshev@gmail.com; (Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, кафедра ФХМА, Екатеринбург); ^{2,3}Зайцева П.В. zaitcevapolina@gmail.com; (ИМет УрО РАН); ^{2,3}Бурылин М.Ю. burylin@chem.kubsu (Кубанский государственный университет, кафедра аналитической химии. Краснодар).

2. Методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой исследован примесный состав BCl_3 и получаемых из него восстановлением в водородной плазме аморфного бора и методом гидролиза – борной кислоте. Методом лазерной масс-спектрометрии исследован состав карбида бора, полученного в дуговом разряде. Контролировалось содержание

примесей более тридцати элементов. Полученная информация позволила прояснить источники поступления примесей в целевые продукты.

Потапов А.М., potapov@ihps-nnov.ru (Институт химии высокочистых веществ РАН. Нижний Новгород).

3. Методом экстракции в этаноле произведено выделение веществ из отходов производства кокосового волокна (кокосовой пыли) в г. Бенче (Вьетнам), в состав которого входят флавоноиды, танины, полифенолы, сапонины, алкалоиды, флорбатаннины и антрахиноны. Наличие перечисленных соединений подтвердили фитохимическим скринингом. По результатам ИК-Фурье спектроскопии подтверждено наличие атомов кислорода и азота в функциональных группах (O–H, N–H, C–O и т.д.) и ароматических колец, характерных для типичных ингибиторов коррозии. С применением метода масс-спектропии показано, что в щелочном растворе без хлоридов на поверхности стали Ст3 формируется пассивная пленка на основе FeO(OH). Введение NaCl концентрацией 1.00 М приводит к образованию на всей анализируемой поверхности соединений по типу FeCl, FeCl₂Cl⁻ и FeCl₃Cl⁻, при этом пики, характерные для FeOO⁻ не регистрируются. Наибольшая плотность хлоридсодержащих соединений на поверхности стали совпадает с местами образования коррозионных разрушений. Добавка 2.00 г/л экстракта кокосовой пыли в хлоридный раствор предотвращает формирование соединений Fe и Cl на поверхности стали. Регистрируются только пики, характерные для FeOO⁻ и органических фрагментов экстракта, содержащих атомы кислорода.

Сформулировано предположение о потенциальном ингибирующем действии экстракта из кокосовой пыли по отношению к локальной (питтинговой) коррозии низкоуглеродистой стали (Ст3) в водных щелочных растворах, моделирующих поровую жидкость бетона, в присутствии хлоридов. Введение экстракта в количестве 2.00 г/л предотвращает образование питтингов при концентрации хлоридов 1.00 М. Для стали без добавки выявлены локальные коррозионные разрушения (различимые при увеличении). Полученные результаты являются основой для дальнейшего изучения защитных свойств экстракта из кокосовой пыли в качестве «зеленого» ингибитора коррозии низкоуглеродистой стали в бетоне в присутствии хлоридов.

Као Ньят Линь, к.х.н., (Приморское отделение Совместного Российско-Вьетнамского тропического научно-исследовательского и технологического

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

4. Изучено влияние локализации опухоли и её характера на профиль летучих органических соединений, входящих в состав выдыхаемого воздуха. Представлены результаты применения метода ГХ–МС для анализа выдыхаемого воздуха пациентов с раком легких (злокачественной опухолью) и доброкачественными опухолями до и после резекции, исследована изменчивость профилей ЛОС после резекции в зависимости от типа патологии. Показано, что одним из косвенных подтверждений причастности опухоли к изменениям в профиле ЛОС в выдыхаемом воздухе может служить изменчивость профиля ЛОС после удаления опухоли из организма, причем интересным представляется рассмотрение как злокачественной, так и доброкачественной опухоли.

E. Gashimova, Biomarkers of Lung Cancer in Relation to Cancer of Other Localizations / E. Gashimova, A. Temerdashev, V. Porkhanov, I. Polyakov, D. Perunov, E. Dmitrieva // International Journal of Molecular Sciences. – № 24. – 2023. – 13350.

E. Gashimova, Effects of Comorbidities on the Profile of Volatile Organic Compounds in the Exhaled Breath of Lung Cancer Patients / E. Gashimova, A. Temerdashev, V. Porkhanov, I. Polyakov, D. Perunov // Journal of Analytical Chemistry. № 78. 2023. С. 1184–1190.

E. Gashimova, Non-Invasive Lung Cancer Diagnostics through Metabolites in Exhaled Breath: Influence of the Disease Variability and Comorbidities / E. Gashimova, A. Temerdashev, V. Porkhanov, I. Polyakov, D. Perunov, E. Dmitrieva // Metabolites. № 13. 2023. 203.

Гашимова Э.М., к.х.н., elina.gashimova@yandex.ru (Кубанский государственный университет, кафедра аналитической химии. Краснодар).

5. В рамках проведения исследований, связанных с изучением возможности применения фталилглицилхлорида, как дериватирующего агента, установлено, что данный реагент может эффективно применяться в качестве альтернативы широко распространенным ФМОС-Cl и дансилхлориду, обеспечивая, при этом, высокую чувствительность. В условиях высоких концентраций эндогенных катехоламинов и биогенных аминов подобные дериватирующие агенты позволили добиться достаточной чувствительности, а фталилглицильный фрагмент дериватирующего агента -

обеспечить удерживание в режиме обращенной фазы. При этом его влияние не является превалирующим и полностью определяющим характер удерживания, что позволяет регулировать селективность и эффективность разделения параметрами градиентного элюирования. При выполнении исследований проведена оптимизация рН, температуры и времени дериватизации в сравнении с другими, широко распространенными дериватирующими агентами. Интересным был установленный факт, что в ходе фрагментации фталилглицилпроизводных катехоламинов наблюдается "родственная" фрагментация, обусловленная наличием дериватирующего агента, что может быть использовано при проведении нецелевого скрининга в целях выявления сначала соединений, прошедших дериватизацию (первичных аминов), а, в последствии, при использовании алгоритмов информационно-зависимого сканирования, использоваться для идентификации компонентов, присутствующих в пробе.

Zorina M., Phthalylglycyl Chloride as a Derivatization Agent for UHPLC-MS/MS Determination of Adrenaline, Dopamine and Octopamine in Urine / Zorina M., Dotsenko V.V., Nesterenko P.N., Temerdashev A., Dmitrieva E., Feng Y.-Q., Atapattu S.N. // Molecules. № 28. 2023. 2900.

По заказу журнала «Trends in Analytical Chemistry» была подготовлена обзорная статья по основным тенденциям развития и перспективы развития дериватизации проб непосредственно в инжекторе газового хроматографа. Показаны работы, где была использована подобная техника и какие результаты были достигнуты с её помощью.

Atapattu S.N., Recent advances in gas chromatography injection port derivatization in analytical method development / Atapattu S.N., Temerdashev A. // Trends in Analytical Chemistry. № 168. 2023. 117334.

Проанализированы сложности, возникающие при интерпретации результатов, обусловленных употреблением спортсменами продуктов, загрязненных следами мельдония, окспренолола, метандиенона и тестостерона. Рассмотрены особенности пищевой безопасности профессиональных спортсменов.

Temerdashev A., Meldonium in milk and meat—An issue for professional athletes? / Temerdashev A., Dmitrieva E., Azaryan A., Gashimova E. // Drug Testing and Analysis. – № 15. – 2023. – P. 787-790.

Temerdashev A., Determination of oxprenolol, methandienone and testosterone in meat samples by UHPLC-Q-ToF / Temerdashev A., Dmitrieva E., Azaryan A., Gashimova E. // Heliyon. – № 9. – 2023. – e13260.

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

6. В рамках применения хроматомасс-спектрометрии для решения экоаналитических проблем проведено изучение причин формирования неприятного запаха мяса некоторых серых китов, которых добывают чукчи в качестве продукта питания. Было обнаружено, что источник запаха имеет не антропогенную природу, хотя многие годы считалось именно так. Запах обусловлен 2,6-дибромфенолом, который вырабатывается полихетами, составляющими основную рацион этих китов. Киты же, питающиеся другими организмами (амфиподами), такого запаха не имеют. Это исследование широко отмечено прессой, поскольку был решен не только научный, но и социальный вопрос.

Polyakova O.V., Solving the mystery of the Chukotka stinky gray whales/ Polyakova O.V., Filatova O.A., Fedutin I.D., Litovka D.I., Bukenov B., Artaev V.B., Humston-Fulmer E.M., Binkley J., Kosyakov D.S., Lebedev A.T. // Chemosphere.- 2 № 315.- 2023-P. 137785.

Новые значимые результаты получены в экспериментах по водоподготовке, включая трансформацию органических соединений в условиях хлорирования, бромирования, озонирования при подготовке питьевой воды, дезинфекции воды бассейнов и переработке сточных вод. Редкий радикальный процесс обнаружен при замещения алкильного радикала на водород при водном хлорировании замещенных аминов. Доказательство получено при комплементарном рассмотрении электрохимического окисления ряда вторичных и третичных аминов и реакции из водного хлорирования.

Mazur D.M., N-dealkylation of amines during water disinfection – Revealing a new direction in the formation of disinfection by-products / Mazur D.M., Surmillo A.S., Sypalov S.A., Varsegov I.S., Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S., Lebedev A.T.// Chemosphere.- V. 350.-2024.- P. 141117.

Проведены работы по секвенированию биоактивных пептидов земноводных, т.е. установлением последовательности их аминокислотных звеньев. Эти пептиды являются единственной защитой лягушек против микробов и хищников и представляют интерес в качестве фармацевтических препаратов будущих поколений, поскольку известно, что микроорганизмы не могут выработать резистентность по отношению к ним. В заключительную фазу входит работа по созданию исключительно масс-спектрометрического варианта секвенирования природных пептидов без каких-либо процедур

дериватизации, что принято в современной протеомике. После создания метода надежного дифференцирования изомерных остатков лейцина и изолейцина с помощью EThcD, основанном на регистрации ионов серии w, тем же методом удалось решить вопрос и с установлением последовательности внутри нераскрытых дисульфидных циклов. Предложена схема образования характеристических ионов при разрыве связи C-N в результате переноса электрона (ETD) с последующим разрывом связи S-S в результате активации соударением (HCD).

Vasileva I.D., EThcD Benefits for the Sequencing Inside Intramolecular Disulfide Cycles of Amphibian Intact Peptides / Vasileva I.D., Samgina T.Yu, Meng Z., Zubarev R.A., Lebedev A.T. // J. Am. Soc. Mass Spectrom.-V.34.- 2023.-P.1979-1988.

Лебедев А.Т., д.х.н., профессор, a.lebedev@org.chem.msu.ru (МГУ им М.В.Ломоносова, Химический факультет, кафедра органической химии).

7. Задачи нецелевого анализа сложных смесей без трудоемкого препаративного разделения остаются весьма сложными для современной аналитической химии. Примером такой задачи служит идентификация продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина (НДМГ) — ракетного горючего, образующего при контакте с окружающей средой сложную смесь азотсодержащих соединений. Показано, что ни один из методов хромато-масс-спектрометрии (ХМС) в отдельности не достаточен для решения этой задачи, однако использование сочетания нескольких методов ХМС и машинного обучения (МО) позволяет установить структуру неизвестного соединения с высокой вероятностью. При этом используется как газовая, так и жидкостная ХМС. Предложенный подход включает 7 критериев, которым должна соответствовать структура-кандидат: соответствие предсказанных с помощью МО и наблюдаемых газохроматографических индексов удерживания на двух неподвижных фазах; соответствие масс-спектров электронной ионизации (ЭИ) и тандемных масс-спектров предсказанным с помощью МО; соответствие молекулярной массы данным масс-спектрометрии с химической ионизацией и ионизацией электрораспылением; реалистичность структур. Ранее, с помощью упрощенного подхода (индексы удерживания только для неполярной неподвижной фазы, только масс-спектры ЭИ), было предложено 24 структуры продуктов трансформации НДМГ, образовавшихся при длительном хранении сточных вод. Проверку (с точностью до позиционных изомеров) с помощью двух новых критериев прошли 19 из них (79%). Кроме того, предложены

структуры для 7 ранее не описанных продуктов трансформации НДМГ. Для перебора значительного количества структур-кандидатов использовалось собственное программное обеспечение с открытым исходным кодом, доступное онлайн (<https://github.com/mtshn/svekla>). Для дальнейшей оптимизации отсева структур кандидатов был разработан алгоритм на основе градиентного бустинга для определения количества заданных фрагментов (например, бензольных колец) в молекуле непосредственно по данным нескольких методов ХМС.

Sholokhova A. Y., Intelligent workflow and software for non-target analysis of complex samples using a mixture of toxic transformation products of unsymmetrical dimethylhydrazine as an example / Sholokhova A.Yu., Matyushin D.D., Grinevich O.I., Borovikova S.A., Buryak A.K. // Molecules. — 2023. — Vol. 28, no. 8. — P. 3409.

Буряк А.К., чл.-корр. РАН, д.х.н., проф., dir@phyche.ac.ru (Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва)

8. Масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ), ионизация электрораспылением (ИЭР) и газохромато-масс-спектрометрия с ионизацией электронами (ГХ-МС-ИЭ) были использованы для детектирования интермедиатов и изучения строения продуктов палладий-катализируемой теломеризации 1,3-диенов. Полученные масс-спектры МАЛДИ и ИЭР исходных катализаторов содержали пики ионов, соответствующие элиминированию из исходных молекул аниона хлора. Масс-спектры реакционных смесей, отобранных в разное время после начала реакции, различались. В случае ИЭР наблюдались пики катионных частей интермедиата реакции, однако получить данные, отражающие кинетику прохождения каталитического процесса и содержащие одновременно пики ионов катализатора и интермедиатов, не удалось. Мы предполагаем, что наблюдаемая картина связана с известным эффектом ускоренного протекания органических реакций в каплях, возникающих при ИЭР. Напротив, масс-спектры МАЛДИ полученные для реакционной среды с разным временем прохождения реакции существенно различались и демонстрировали со временем снижение интенсивности пика иона катализатора и возрастание интенсивности пиков ионов интермедиатов. Установление строения продуктов реакции проводили с помощью ГХ-МС-ИЭ. Поскольку в условиях этого способа генерации ионов двойная связь может мигрировать по скелету, было проведено гидрирование полученных соединений. Анализ полученных масс-спектров ИЭ позволил определить вероятные положения метильных

заместителей и метокси-группы. В частности, было показано, что основная часть продуктов имеет этот заместитель в терминальном положении.

Белоглазкин А.А., Исследование реакции теломеризации изопрена с метанолом, катализируемой комплексами Pd(II) с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами, методами масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии / Белоглазкин А.А., Ржевский С.А., Дрокин Е.А., Топчий М.А., Асаченко А.Ф., Борисов Р.С., Бермешева Е.В. // Масс-спектрометрия. – Т.20.- №2.-2023. –С.31-43.

Борисов Р.С., к.х.н., borisov@ips.ac.ru (Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва).

9. Предложен новый подход к поиску и количественному определению полуволетучих микрополлютантов в арктическом снеге на ультраследовом уровне концентраций, основанный на сочетании твердофазной микроэкстракции с перемешиванием (SBSE) и термодесорбционной (ТД) газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения (Orbitrap). Оптимизация условий SBSE с использованием 76 тестовых приоритетных атмосферных поллютантов позволила достичь пределов обнаружения для большинства неполярных и слабополярных полуволетучих соединений на уровне от 0.01 до 1 нг/л. Показана возможность детектирования 62 и высокочувствительного определения 32 аналитов при низких трудозатратах и использовании минимального количества образца (100 г). Разработана и валидирована методика SBSE-ТД-ГХ-МСВР анализа снега, апробация которой на реальных образцах, отобранных на архипелагах Новая Земля и Земля Франца-Иосифа, позволила определить 29 поллютантов различных классов (полициклические ароматические углеводороды, фенолы, фталаты, нитро-и хлорорганические соединения и их производные) с содержаниями от 0.1 до 50 нг/кг, а также обнаружить и предположительно идентифицировать десятки новых (эмерджентных) поллютантов атмосферного воздуха Арктики.

Латкин Т.Б., Применение твердофазной микроэкстракции с перемешиванием для определения органических поллютантов в снеге методом термодесорбционной газовой хроматографии – масс-спектрометрии высокого разрешения / Латкин Т.Б., Косяков Д.С., Ульяновский Н.В. // Масс-спектрометрия. – Т.20.-№32. -2023. –С.148-160.

Предложен новый подход к скринингу и одновременному определению широкого спектра азотсодержащих продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина (НДМГ) в почвах, основанный на прямой

термодесорбции (ТД) как методе экстракции проб без растворителя в сочетании с анализом методом газовой хроматографии – тандемной масс-спектрометрии (ГХ–МС/МС). Оптимизация условий ТД, (5 мг почвы, 300 °С, 30 мин) позволила достичь высокой степени извлечения (80–100 %) для большинства тестируемых азотсодержащих соединений и разработать методику количественного определения пятнадцати ациклических и гетероциклических продуктов трансформации НДМГ в песчаных почва с пределами обнаружения 0,3–7,8 мкг/кг. Использование внутреннего дейтерированного стандарта (пиридин-d5) обеспечило высокую правильность (75–100 %) и прецизионность (СКО < 15 %) анализа. Наряду с высокой чувствительностью и точностью основными преимуществами разработанного подхода являются исключительная простота пробоподготовки, малое количество токсичной пробы, высокая степень автоматизации и экологичность. Разработанный подход успешно апробирован при анализе реальных проб почв, отобранных в зоне действия космодрома Байконур (Казахстан). Использование ТД-ГХ-МС анализа в режиме сканирования масс-спектра позволило дополнительно идентифицировать 62 продукта трансформации НДМГ.

Popov M. S., Direct quantification of 1,1-dimethylhydrazine transformation products in sandy soil by thermal desorption gas chromatography – Tandem mass spectrometry / Popov M. S., Ul'yanovskii N. V., Kosyakov D. S. // Microchemical Journal.-V.197.- 2024. – P. 109833.

Изучены пути и механизмы трансформации кокаמידопропилбетаина (КАПБ), являющегося основным компонентом различных средств личной гигиены, в условиях водного хлорирования. Для поиска и предварительной идентификации первичных и конечных продуктов трансформации КАПБ использовали высокоэффективную жидкостную и двумерную газовую хроматографию в сочетании с масс-спектрометрией высокого разрешения. В модельных экспериментах по хлорированию впервые обнаружен широкий спектр побочных продуктов дезинфекции, содержащих до пяти атомов хлора, в том числе в сочетании с гидроксильными и карбонильными группами. Предполагаемый механизм их образования включает нуклеофильное замещение атома водорода вторичного амида на первой стадии с последующими реакциями свободнорадикального и электрофильного присоединения, приводящими к неселективному внедрению атомов галогена и гидроксильных групп в алкильную цепь. К продуктам глубокой трансформации относятся короткоцепочечные хлорированные углеводороды и продукты их окисления, а также диметилкарбамоилхлорид, обладающий

высокой токсичностью и канцерогенными свойствами. Анализ проб воды реальных плавательных бассейнов подтвердил результаты модельных экспериментов и позволил полуколичественно определить КАПБ (0,8 мкг/л) и 18 первичных продуктов его трансформации, в том числе 10 хлорсодержащих соединений с суммарной концентрацией 0,1 мкг/л. Среди них преобладают монохлорированные (50%) и гидроксидхлорпроизводные (25%). Токсичность основных продуктов была оценена с использованием методологии QSAR/QSTR, основанной на взаимосвязи структуры и свойств. Таким образом, показана возможность образования новых классов потенциально токсичных хлорсодержащих побочных продуктов дезинфекции, связанная с широким использованием моющих и косметических средств.

Ul'yanovskii N. V., Cocamidopropyl betaine — a potential source of nitrogen-containing disinfection by-products in pool water / Ul'yanovskii N. V., Varsegov I.S., Sypalov S.A., Mazur D.M., Kosyakov D.S., Lebedev A.T. // Environ. Sci. Pollut. Res.-V.31-N.2.- 2023.- P. 2314–2326.

Предложены подходы к аналитическому и препаративному разделению биологически активных лигнанов хвойной древесины методами двумерной высокоэффективной жидкостной (ВЭЖХ×ВЭЖХ) и сверхкритической флюидной хроматографии. Изучено влияние различных факторов на разделение широкого круга лигнанов в условиях ВЭЖХ×ВЭЖХ. Скрининг неподвижных фаз показал, что наилучшие результаты могут быть достигнуты с использованием комбинации неполярных и умеренно полярных функционализированных октадецильных неподвижных фаз с умеренной (~40%) «ортогональностью». На этой основе разработана методика высокоселективного определения пяти лигнанов (секоизоларицирезинола, матайрезинола, пинорезинола, 7-гидроксиматаирезинола и нортрахелогенина) в экстрактах компрессионной древесины, основанная на сочетании двумерного разделения с УФ-спектрофотометрическим детектированием. Достигнутые пределы обнаружения находятся в диапазоне 0,27– 0,95 мг/л. Апробация разработанного метода на реальных образцах хвойной древесины продемонстрировала высокую селективность анализа и преимущества по сравнению с традиционными хроматографическими методами.

Альтернативным методом разделения лигнанов является сверхкритическая флюидная хроматография на полярных неподвижных фазах. Изучение удерживания аналитов на различных неподвижных фазах в условиях СФХ показало преимущество сорбентов с привитыми диольными и 2-этилпиридиновыми группами в сочетании с градиентным элюированием смесью диоксида углерода и метанола. Масштабирование подхода на

диолевой неподвижной фазе позволило реализовать препаративное разделение экстрактивных веществ древесины за 30 мин с получением 14 индивидуальных соединений чистотой 90–99 % и выходом от 0,3 до 51 % сухого экстракта. В их число вошли восемь лигнанов (нортрахелогенин, матаирезинол, оксоматаирезинол, α -конидендрин, 5-гидроксиматаирезинол и его изомер ларицирезинол, секоизоларицирезинол), два олиголигнана, три стильбена (пиносильвин и его метиловый эфир птеростильбен), а также флавоноид таксифолин. Разработанный подход отличается низкими эксплуатационными затратами и малым расходом органических растворителей.

Falev D.I., Analysis of Softwood Lignans by Comprehensive Two-Dimensional Liquid Chromatography / Falev D.I., Voronov I.S., Onuchina A.A., Faleva A.V., Ul'yanovskii N.V., Kosyakov D.S. // Molecules. - 2023. - V. 28. - № 24. P. 8114.

Разработан новый подход к изучению молекулярного состава природных лигнинов на основе данных масс-спектрометрии высокого разрешения с использованием метода дефекта масс Кендрика (КМД). Предложенное нами использование типичной гваяцилпропановой структуры C₁₀H₁₂O₄ в качестве базовой единицы Кендрика позволило эффективно идентифицировать ряды олигомеров с различной степенью полимеризации и структурно родственных соединений, а также достоверно определять элементный состав и структуру олигомеров с высокой молекулярной массой (>1 кДа). Впервые КМД-анализ был применен для интерпретации сложных тандемных масс-спектров олигомеров лигнина, быстрой дискриминации серий ионов-продуктов и установления основных путей диссоциации, активированной соударениями. Показано, что особенно перспективным является использование КМД-фильтрации при исследовании широкополосных тандемных масс-спектров реализуемых с использованием орбитальных ионных ловушек и позволяющей охарактеризовать структуру всех олигомеров с той или иной степенью полимеризации.

Pikovskoi I.I., Kendrick mass defect analysis — a tool for high-resolution Orbitrap mass spectrometry of native lignin / Pikovskoi I.I., Kosyakov D.S. // Anal Bioanal Chem. -V.415.-№17.-2023.-P.3525–3534.

Косяков Д.С., к.х.н., d.kosyakov@narfu.ru (Северный (Арктический) федеральный университет, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика», Архангельск).

10. В рамках исследований по выявлению ответа метаболических путей на патофизиологическое снижение адаптационных возможностей элитных спортсменов, связанное с ненадлежащим планированием тренировочного процесса, разработан и валидирован быстрый и простой хроматомасс-спектрометрический способ поиска ассоциаций между адренокортикальным стероидогенезом и интенсивностью физических упражнений у высокопрофессиональных спортсменов. Разработанный способ удовлетворяет жестким требованиям спорта высоких достижений к объему проб и к экспрессности анализа. Способ основан на метаболическом профилировании сыворотки крови спортсменов с применением жидкостной хроматомасс-спектрометрии с одновременной регистрацией положительно и отрицательно заряженных ионов в условиях ионизации электрораспылением. Продолжительность анализа составляет 8.5 минут. Объем анализируемого образца - 50 мкл. Предел количественного определения для всех определяемых соединений ниже 0.5 нг/мл.

Вирюс Э.Д., д.х.н., edwardvirus@yandex.ru (Институт общей патологии и патофизиологии, Федеральный научный центр физической культуры и спорта, Москва).

11. Разработан подход для оценки метаболизма лекарственных средств с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения, в сочетании с введением стабильной изотопной метки ^{18}O при ферментативном окислении *in-vitro*. В качестве источника тяжелого изотопа предложено использовать газообразный $^{18}\text{O}_2$, что позволяет получать ряд оксо- и гидроксо метаболитов в системах, содержащих ферменты семейства CYP450. Введение изотопной метки ^{18}O позволило надежно детектировать более 20 ранее не описанных метаболитов бупивакаина. Таким образом, предложенный подход позволяет повысить количество детектируемых метаболитов за счет улучшенного дифференцирования сигналов метаболитов и шума по изотопным сдвигам, с другой стороны, упрощая аннотацию метаболитов путем изучения фрагментных спектров меченных метаболитов.

Tupertsev B., Simple In Vitro ^{18}O Labeling for Improved Mass Spectrometry-Based Drug Metabolites Identification: Deep Drug Metabolism Study / Tupertsev B., Osipenko S., Kireev A., Nikolaev E., Kostyukevich Y. // International Journal of Molecular Sciences. – V.24. - №5. - 2023.-P. 4569.

Показана возможность применения масс-спектрометрии высокого разрешения в сочетании с введением дейтериевой метки *in-vivo* для изучения синтеза липидов у мышей. Более чем для 500 липидов 13 тканей и

биологических жидкостей оценена степень включения дейтериевой метки, после 4 дней перорального введения тяжелой воды D₂O мышам C57BL/6J. Максимальная степень включения дейтерия наблюдалась в липидах печени, плазмы крови и легких, в то время как в липидах головного мозга и сердца степень замещения водорода на дейтерий была существенно ниже. С помощью масс-спектрометрии высокого разрешения показано замещения водорода на дейтерий в остатках стеариновой и пальмитиновой кислот в фосфатидилхолинах, триацилглицеридах, фосфатидилэтанолaminaх, но не в свободных жирных кислотах.

Kostyukevich Y., Untargeted Lipidomics after D₂O Administration Reveals the Turnover Rate of Individual Lipids in Various Organs of Living Organisms / Kostyukevich Y., Stekolshikova E., Levashova A., Kovalenko A., Vishnevskaya A., Bashilov A., Kireev A., Tupertsev B., Rumiantseva L., Khaitovich P. // International Journal of Molecular Sciences. – V.24. - №14.- 2023.-P. 11725.

Оценены преимущества введения дейтериевой и ¹⁸O изотопных меток in-vivo для изучения нецелевой метаболомики растений с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения. Использование в качестве субстрата при проращивании семян модельного растения (кресс-салата) воды, обогащенной дейтерием или ¹⁸O с последующим масс-спектрометрическим анализом позволяет отследить метаболиты, биосинтез которых активен на конкретной стадии проращивания. В частности, удалось дискриминировать производные коричной кислоты с изомерными углеводами по степени замещения атомов дейтерия кислорода и водорода на ¹⁸O и дейтерий соответственно, в то время как масс-спектрометрически эти метаболиты неразличимы, так как имеют идентичную фрагментацию. Кроме того, введение изотопных меток облегчает идентификацию метаболитов за счет расширения информации о структуре молекул.

Osipenko S., Investigating the Metabolism of Plants Germinated in Heavy Water, D₂O, and H₂¹⁸O-Enriched Media Using High-Resolution Mass Spectrometry / Osipenko S., Bashilov A., Vishnevskaya A., Rumiantseva L., Levashova A., Kovalenko A., Tupertsev B., Kireev A., Nikolaev E., Kostyukevich Y. // International Journal of Molecular Sciences. – V.24. - №20.- 2023.-P. 15396.

Костюкевич Ю.И., д.х.н., Y.Kostyukevich@skoltech.ru (Институт проблем передачи информации им. А.А. Харкевича РАН, Москва).

12. В рамках федерального проекта «Развитие отечественного приборостроения гражданского назначения для научных исследований» в НИЯУ МИФИ в консорциуме с ведущими российскими научными,

образовательными и производственными организациями (ИАП РАН, БФУ им. И. Канта, 1-й МГМУ им. И.М. Сеченова, АО ЭЗАН) создается первый российский серийный ЖХ/МС/МС на основе тандемного трехквadrupольного масс-спектрометра с ионизацией электрораспылением. Основными областями применения прибора являются научные исследования, медицина и фармацевтика, контроль животноводческой и растениеводческой продукции, криминалистика и безопасность, ветеринария, экологический мониторинг. Основной задачей применения прибора является направленный количественный анализ веществ. Ранее был разработан прототип отечественного тандемного трехквadrupольного масс-спектрометра с ионизацией электрораспылением и экспериментально подтверждена достижимость основных заявленных характеристик в рамках предложенной конструкции. В рамках опытно-конструкторской работы разработана РКД (рабочая конструкторская документация) на опытный образец тандемного трехквadrupольного масс-спектрометра, ТД (технологическая документация) на отдельные детали и узлы тандемного трехквadrupольного масс-спектрометра, РР (результаты расчетов) на отдельные узлы тандемного трехквadrupольного масс-спектрометра, ПД (программная документация) на ПО (программное обеспечение) прибора.

Bugrov P.V., Modelling some rod set imperfections of a quadrupole mass filter / Bugrov P.V., Sysoev A.A., Konenkov N.V. // J. Mass Spectrom. V.58. - № 12.- 2023.-P. e4986.

Сысоев А.А., д.ф.-м.н., aasysoyev@mephi.ru (Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва).

13. Разработаны методические подходы к элементному анализу твердофазных материалов широкого круга проб, включая проводящие образцы (сплавы, высокочистые металлы), полупроводниковые (карбид кремния) и диэлектрические пробы (геологические материалы) с использованием времяпролетного масс-спектрометра с импульсным тлеющим разрядом Люмас ИТР-301 (Сертификат об утверждении типа средств измерений № 88916-23 от 24.04.2023). В частности, накоплена база данных относительных чувствительностей элементов для различных условий разряда и материалов (стандартов металлов, геологических образцов) и показана возможность эффективного количественного определения элементов, включая трудноионизируемые элементы, такие как кислород, фтор, азот и хлор. В Люмас-ИТР-301 улучшены аналитические характеристики по сравнению с

предшествующей системой низкого разрешения Люмас-30. Новая геометрия масс-анализатора Люмас ИТР-301 позволила почти на порядок повысить чувствительность и разрешающую способность (более 5000 на $m/z=208$). Кроме того, была показана возможность определения изотопного состава проб с хорошими для времяпролетного масс-спектрометра характеристиками – относительная неопределенность при определении изотопного соотношения составила не более 0.3%. Апробация подхода проводилась при анализе урансодержащих проб, геологических проб после ударного эксперимента с увеличенным содержанием тяжелых изотопов Zn, а также для варианта определения содержания D₂O в воде. Также была проведена апробация разработанных ранее подходов к определению летучих органических и неорганических соединений на реальных пробах. Было проведено определение состава выдыхаемого человеком воздуха; паров, выделяющихся при операции на мочевом пузыре; пробах воздуха, собранных в разных районах Санкт-Петербурга, а также определение примесей в различных газах, в том числе высокочистых. Количественное содержание было определено с использованием градуировочных смесей.

Ганеев А.А. Времяпролетная масс-спектрометрия с импульсным тлеющим разрядом для прямого определения летучих органических соединений в воздухе, азоте и аргоне. Процессы ионизации летучих органических соединений / Ганеев А.А., Губаль А.Р., Кравцов Д.В., Чучина В.А., Сидельников В.О., Яковлева Е.М, Строганов А.А. // Аналитика и контроль-Т.27.-№4.-2023.

Ганеев А.А., д.ф.-м.н., проф., ganeev@lumex.ru (ООО «Люмэкс», Санкт-Петербург).

14. Для экспресс-анализа мочи разработан способ скрининга физиологически активных соединений, основанный на методе масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией, индуцированной лазерной плазмой в воздухе. Показано, что разработанный способ характеризуется минимальной пробоподготовкой; высокой чувствительностью определения, сравнимой с чувствительностью стандартного метода ВЭЖХ-МС/МС; возможностью обнаружения многих компонентов одновременно в одной пробе; ретроспективностью анализа. Способ апробирован при анализе проб мочи пациентов, проходящих лечение в больницах г. Москвы.

Гречников А.А., д.х.н., grechnikov@geokhi.ru (Институт геохимии и аналитической химии РАН, Москва).

15. Предложен новый алгоритм фильтрации шумов в масс-спектрах. Масс-спектры высокого разрешения (МСВР) природного органического вещества содержат большое количество шумовых сигналов. Эти сигналы мешают правильной оценке молекулярного состава при нетаргетном анализе, потому что программы назначения формул находят эмпирические формулы и для таких пиков. Ранее предложенные методы фильтрации шума, использующие профиль распределения интенсивности пиков масс-спектра, полагаются на гистограмму для вычисления порогового значения интенсивности. Однако профиль гистограммы может варьироваться в зависимости от настроек пользователя. Кроме того, эти алгоритмы не автоматизированы, поэтому обрабатываются вручную.

Предложен новый фильтр данных МСВР, который основан на моделях гауссовых смесей, методе машинного обучения, для нахождения порогового значения интенсивности. Алгоритм полностью основан на экспериментальных данных, не имеет настраиваемых параметров, не требует построения гистограмм и автоматически определяет уровень шума для каждого отдельного масс-спектра. Исследовано влияние такого подхода к фильтрации шума на долю пиков с заданными формулами. Показано, что всегда наблюдается увеличение скорости идентификации по сравнению с существующими алгоритмами, прирост может достигать 15%.

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

16. *Использование метода тонкого слоя для МС-ИСП-ЛА анализа оксида германия с предварительным концентрированием примесей.* Предложен способ анализа оксида германия с предварительным концентрированием примесей и последующем анализе тонкого слоя сухого остатка концентрата, выпаренного на кремниевой подложке методом ИСП-МС с лазерной абляцией (ЛА) (метод тонкого слоя). Концентрирование примесей проводили отгонкой основы пробы в виде тетрахлорида германия, в качестве внутреннего стандарта использовали индий. Установлено, что ПО 44 аналитов находятся в диапазоне от $3 \cdot 10^{-11}$ до $6 \cdot 10^{-8}$ % мас, что на 1-2 порядка величины ниже, по сравнению с разработанной ранее ИСП-МС методикой со стандартным пневматическим введением растворов концентратов примесей в

плазму. Разработанная методика позволяет охарактеризовать состав оксида германия чистотой 8N.

Медведев Н.С., к.х.н.; Сапрыкин А.И., д.т.н., saprykin@niic.nsc.ru;
Курбатова В.Д., Троицкий Д.Ю. (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева) СО РАН Аналитическая лаборатория. Новосибирск)

Хроматографические и родственные им методы

Общие вопросы хроматографии. Приборы

1. Проведено детальное рассмотрение предпринимавшихся попыток непрерывного хроматографического разделения веществ и оценке эффективности найденных решений. Цель этой работы – привлечь большее внимание к этому перспективному направлению решения двух взаимосвязанных проблем. Во-первых, созданию систем непрерывного аналитического контроля сложных многокомпонентных объектов с изменяющимся во времени составом, а, во-вторых, к решению препаративных и технологических задач разделения близких по химическим свойствам веществ. В первом случае метод позволяет изучать динамику изменения состава сложных многокомпонентных смесей в случае изучения быстропротекающих химических процессов, а при его использовании в технологических целях открывает возможность непрерывного химико-аналитического контроля за их протеканием с позиций экономической эффективности и безопасности. Во втором случае методы непрерывного хроматографического разделения позволяют повысить эффективность и производительность получения ценных высокочистых веществ.

Л. Н. Москвин, А. Е. Костянян, А. Л. Москвин, О. В. Родинов, Н. М. Якимова Методы непрерывного хроматографического разделения веществ (Обзор). // Журнал аналитической химии, 2023, том 78, № 4, с. 1–13.

Москвин Л.Н., д.х.н., профессор, moskvinln@yandex.ru (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии; кафедра аналитической химии).

Газовая хроматография

1. Для идентификации примесей тетраэтоксисилана (тетраэтилсиликата) при полном отсутствии для них литературных и справочных данных использовано сочетание информации об их химической природе и линейность

рекуррентной аппроксимации их газохроматографических индексов удерживания. Такое сочетание критериев позволило идентифицировать их как совокупность конгенеров: триэтоксисиланола, диэтоксисиландиола и этоксисилантриола. В химии соединений углерода структурных аналогов таких соединений нет.

Установлены правила простейшей линейной корреляции вида $RI(1) = aRI(2) + b$ газохроматографических индексов удерживания соединений различных таксономических групп. Показано, что такие корреляции корректны при условии симбатных вариаций первых конечных разностей значений RI сравниваемых конгенеров.

Продолжена практика выполнения «нестандартных» лабораторных работ студентами при изучении газовой хроматографии. По результатам таких работ опубликована четвертая статья, посвященная сравнительной характеристике шести вариантов количественного хроматографического анализа способами внешнего и внутреннего стандартов.

Зенкевич И.Г. д.х.н., профессор izenkevich@yandex.ru (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии; кафедра органической химии).

2. Разработана методика газохроматографического определения этилбутилацетата и *n*-бутилвинилового эфира в *n*-бутиловом спирте. Подобраны условия разделения смеси на капиллярной колонке Хромосиб–WAX. Данная колонка дает сопоставимые результаты и не уступает импортной, что позволяет использовать ее в массовом анализе и при этом значительно сократить расходы. Рекомендуется использовать метод внутреннего стандарта, так как он дает более точные результаты в сравнении с методом абсолютной калибровки и является менее трудоемким. Анализ модельных смесей показал что методика позволяет определить компоненты с погрешностью менее 16% в диапазоне концентраций 0,05-1,0 %. Коэффициент вариации не превышает 10%.

Разработана универсальная методика хроматографического разделения и определения 37 токсичных веществ, мигрирующих в водную фазу из товаров хозяйственно-бытового назначения. По результатам анализа модельных растворов установлено, что погрешность определения токсикантов в водной фазе не превышает 20 % отн. при $C_{\min} = 0,02$ мкг/л. Коэффициент вариации разработанной методики не превышает 10%.

Усова С.В., ucova@mail.ru; Сальников В.С. (Омский государственный университет, кафедра органической и аналитической химии).

3. Разработана и внедрена методика количественного анализа сложных смесей неорганических и углеводородных газов, образующихся в процессах термоконверсии нефтяного сырья. Диапазоны определяемых объемных долей компонентов: H_2O – 25-50%, N_2 – 30-50%, H_2 – 4-16%, O_2 – 0,5-3%, CO – 5-10%, CO_2 – 1-5 %, CH_4 – 0,2-1%, C_2H_6 – 0,03-0,2%. Определение проводится на базе серийного отечественного хроматографа со сдвоенным детектором по теплопроводности методом абсолютной калибровки. На одной насадочной колонке (СаА, газ-носитель - аргон) детектируются H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 и CO , а на другой (Полисорб, газ-носитель - гелий) – CO_2 и C_2H_6 . Влажность анализируемого газа оценивают по массе сконденсированной влаги.

Сырьева А.В., Резанов И.В. Булучевский Е.А. (Центр новых химических технологий ФИЦ «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал). Новосибирск).

Высокоэффективная жидкостная (в том числе ионная) хроматография

1. Последние научные исследования в области здравоохранения и питания единодушно подтверждают важность потребления омега-3 жирных кислот - эйкозапентаеновой кислоты (ЭПК) и докозагексаеновой кислоты (ДГК) - в связи с их кардиопротекторными свойствами. Профилирование жирных кислот в мембранах эритроцитов позволяет определить индекс омега-3, который является признанным показателем риска развития сердечно-сосудистых заболеваний. В статье описывается разработка и валидация чувствительного и воспроизводимого метода тандемной масс-спектрометрии с жидкостной хроматографией (ВЭЖХ-МС/МС) для количественного анализа 23 жирных кислот (в виде метиловых эфиров жирных кислот в 40 мкл цельной крови и эритроцитов. Список кислот включает насыщенные, омега-9 ненасыщенные, омега-6 ненасыщенные и омега-3 ненасыщенные жирные кислоты, а также их трансизомеры. Хроматографическое разделение проводилось на колонке С8 в градиентном режиме с добавлением 0,1% муравьиной кислоты и 5 мМ формиата аммония. В результате была решена проблема разделения цис- и трансизомеров жирных кислот С16:1, С18:1 и С18:2 n-6. Впервые проведено количественное определение кислот в виде

аммонийных аддуктов, что позволило сделать метод более чувствительным, чем при использовании протонных аддуктов. Этот метод был применен к 12 образцам здоровых людей, употреблявших добавки с омега-3, и показал, что этот метод является надежным инструментом для определения индекса омега-3.

Eroshchenko N.N., Veselov V.V., Pirogov A.V., Danilova E.Y., Kirushin A.N., Paravyan A.V., Cravotto G. Development and validation of a HPLC-MS/MS method for the analysis of fatty acids - in the form of FAME ammonium adducts - in human whole blood and erythrocytes to determine omega-3 index. // Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences, издательство Elsevier BV (Netherlands). 2023. p. 123799.

Ерощенко Н.Н., le1premier@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии; Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова).

2. Ярким представителем отечественных цитопротекторов является яблочнокислая соль 3-гидрокси-6-метил-2-этилпиридина, запатентованная под торговым названием «Этоксидол». Осуществлено определение этоксидола в плазме крови методом высокоэффективной микроэмульсионной хроматографии с флуориметрическим детектированием. Добавление микроэмульсии позволяет предотвратить соосаждение этоксидола вместе с белками. При определении этоксидола выбраны длины волн возбуждения и детектирования λ_{ex} 287 нм и λ_{em} 399 нм соответственно. Следует отдельно подчеркнуть, что микроэмульсия дополнительно позволяет стабилизировать определяемый компонент. В случае разбавления образца микроэмульсией извлечение было количественным. Калибровочная зависимость носила линейный характер в диапазоне концентраций 0.1-10 мг/дм³. Таким образом, предложен новый хроматографический метод определения этоксидола в плазме крови человека. Показано, что использование микроэмульсии в качестве элюента приводит к стабилизации препарата в растворах и значительному увеличению извлечения этоксидола из реальных образцов.

Пирогов А.В., Паикова Е.Б., Попик М.В., Шпигун О.А. Определение этоксидола в плазме крови человека методом микроэмульсионной жидкостной хроматографии. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023, том 23, № 4, с. 570-577.

Пирогов А.В., Pirogov@analyt.chem.msu.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии).

3. С целью расширения области применения анионообменников на основе сополимера стирола и дивинилбензола с привитым полиэтиленимином, кватернизованным глицидолом, осуществлено варьирование условий их синтеза: количества добавленного глицидола, температуры и продолжительности синтеза. Исследовано влияние данных факторов на ёмкость, селективность и эффективность сорбентов в режиме ионной хроматографии с подавлением, кроме того, неподвижные фазы изучены в режиме гидрофильной хроматографии с помощью теста Танака. Показано, что исследуемые условия синтеза позволяют управлять ёмкостью и селективностью анионообменников, при этом их гидрофильность меняется незначительно. Впервые изучено поведение оксоанионов на ковалентно привитых сорбентах в режиме ионной хроматографии, а также продемонстрирована применимость фаз с кватернизованным полиэтиленимином в режиме гидрофильной хроматографии для разделения сахаров, аминокислот, водорастворимых витаминов, нуклеозидов и азотистых оснований.

Получены многофункциональные неподвижные фазы на основе эпоксицированного сополимера стирола и дивинилбензола путем последовательной прививки полиэтиленимина и полиэлектролитов, сформированных из 1,4-бутандиолдиглицидолового эфира и метилэтаноламина. Для дополнительного экранирования матрицы осуществляли полимеризацию глицидола в функциональном слое сорбента при повышенном рН реакционной среды. Синтезированные фазы обладают повышенной гидрофильностью по сравнению с большинством фаз на основе сополимера стирола и дивинилбензола с ковалентно привитыми слоями. Об этом в режиме ионной хроматографии свидетельствует снижение относительного удерживания полярных анионов, слабо гидратированных оксогалогенидов (вплоть до изменения порядка элюирования бромат-иона) и галогенуксусных кислот, а в режиме гидрофильной хроматографии — повышение факторов удерживания полярных аналитов. Полученный высокогидрофильный сорбент позволил разделить смеси 9 азотистых оснований и нуклеозидов, 6 витаминов или 8 сахаров в режиме гидрофильной хроматографии. Предложенный способ синтеза сорбентов обеспечил повышение их эффективности, селективности и разделяющей способности в режиме гидрофильной хроматографии по сравнению с фазами на основе сополимера стирола и дивинилбензола, описанными ранее в литературе.

Путем обработки эпоксицированного сополимера стирола и дивинилбензола метиламином с последующим алкилированием

диглицидиловым эфиром и раскрытием концевых оксирановых колец диметилэтанол амином получены многофункциональные неподвижные фазы. Для оценки влияния количества якорных amino- и диольных групп на степень гидрофилизации сорбентов варьировали количество реагентов. Для дополнительного экранирования матрицы осуществляли полимеризацию глицидола в функциональном слое при повышенном pH реакционной среды. Установлено, что увеличение числа якорных аминогрупп перспективно для повышения гидрофильности в режимах ионной и гидрофильной хроматографии, а полимеризация глицидола увеличивает степень экранирования субстрата. Показана применимость наиболее гидрофильного сорбента в трех режимах ВЭЖХ. Новые неподвижные многофункциональные фазы позволяют разделять 6 нуклеозидов и азотистых оснований методом гидрофильной хроматографии, 7 алкилбензолов методом обращенно-фазовой ВЭЖХ и 20 органических и неорганических анионов методом ионной хроматографии с подавлением фонового сигнала.

Ужель А.С. , к.х.н., anna_uzhel@mail.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии).

4. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии изучены адсорбционные и хроматографические свойства синтезированного сорбента полистирол-дивинилбензола, модифицированного наночастицами золота, стабилизированными эремомицином. Синтезированный сорбент охарактеризован методами ИК-спектроскопии, атомно-эмиссионной спектроскопии, элементного анализа, сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии диффузного отражения, низкотемпературной адсорбции азота. Факторы удерживания ряда профенов и β -блокаторов получены при различных pH, содержании органического растворителя и ионной силы подвижной фазы. Сорбент проявил умеренную полярность со смешанным механизмом удерживания с комбинацией электростатических, гидрофобных и гидрофильных взаимодействий. Синтезированная наногибридная неподвижная фаза проявила энантиоселективность к профенам, β -блокаторам и производным аминокислот.

Ананьева И.А., к.х.н., irishan@mail.ru; Просунцова Д.С., inhusoria6@yandex.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория хроматографии).

5. Неорганические цеолиты или микропористые кристаллические алюмосиликаты обладают высокой пористостью, развитой удельной поверхностью, однородными по размеру пораами и ионообменными свойствами, что определяет их молекулярно-ситовые и адсорбционные свойства. Широко известно применение цеолитов в качестве катализаторов, осушителей растворителей и газов, селективных сорбентов для разделения низкомолекулярных соединений. В зависимости от свойств сорбатов удерживание определяется совокупностью ионообменных и адсорбционных, а также молекулярно-ситовым эффектом и кинетической селективностью. Наибольший интерес для ВЭЖХ представляют широкопористые цеолиты, $d_{пор}$ (0.6-0.8 нм) с 8, 10, 12 и 14- членными кольцевыми каналами. В данном обзоре приведены краткие сведения о классификации, составе, структуре цеолитов и их влиянии на адсорбционные свойства, а также систематизированы данные по применению цеолитов в ВЭЖХ.

В.Д. Лузанова, Н.Б. Рожманова, С.Н. Ланин, П.Н. Нестеренко. Применение цеолитов в высокоэффективной жидкостной хроматографии. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 4. С. 691-704.

Разработан метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) для прямого определения примесей воды в различных органических растворителях с использованием колонки (50 × 4,6 мм, внутренний диаметр), набитой фожазитом 5 мкм, и метанола в качестве элюента. Обнаружение пиков воды осуществляли либо рефрактометрическим, либо непрямым спектрофотометрическим методом при длине волны 204 нм. В первом случае предел обнаружения (LOD) и предел количественного определения (LOQ) составляли 0,001 мас. % и 0,0033 мас. % соответственно для объема пробы 20 мкл. Был получен линейный градуировочный график для содержания воды от 0,01 до 9,55 мас. %. Разработанный метод был применен для прямого анализа различных полярных органических растворителей, включая ацетонитрил, нитрометан, 1,4-диоксан, 2-этоксиэтанол, метанол, диметилсульфоксид (ДМСО), этанол и 2-пропанол.

Viktoriia D. Luzanova, Nina B. Rozhmanova, Yuri V. Volgin, Pavel N. Nesterenko. The use of zeolite 13X as a stationary phase for direct determination of water in organic solvents by high-performance liquid chromatography. // Analytica Chimica Acta, Volume 1239, 25 January, 340697.

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

6. Селективность неподвижной фазы в гидрофильной жидкостной хроматографии (HILIC) имеет решающее значение при выборе колонки для разделения целевых полярных соединений, поэтому важно знать влияние каждой функциональной группы на хроматографические свойства материала. Выявление тенденций изменения селективности при изменении структуры адсорбента на разных стадиях приготовления может помочь регулировать взаимодействие неподвижной фазы с аналитами и создавать новые материалы с улучшенными характеристиками. Синтезированные адсорбенты охарактеризованы и сравнены с помощью теста Танака для гидрофильных неподвижных фаз. Их хроматографические характеристики оценивали с использованием модельных смесей нейтральных, цвиттер-ионных, отрицательно и положительно заряженных полярных аналитов. Полученные результаты позволили лучше понять факторы, влияющие на селективность неподвижных фаз.

Alla Chernobrovkina. Chromatographic comparison of hilic stationary phases prepared using various hydrophilization techniques. LC-GC North America, 41(s4):8–15, 2023. DOI: 10.56530/lcgc.na.nk1881c6.

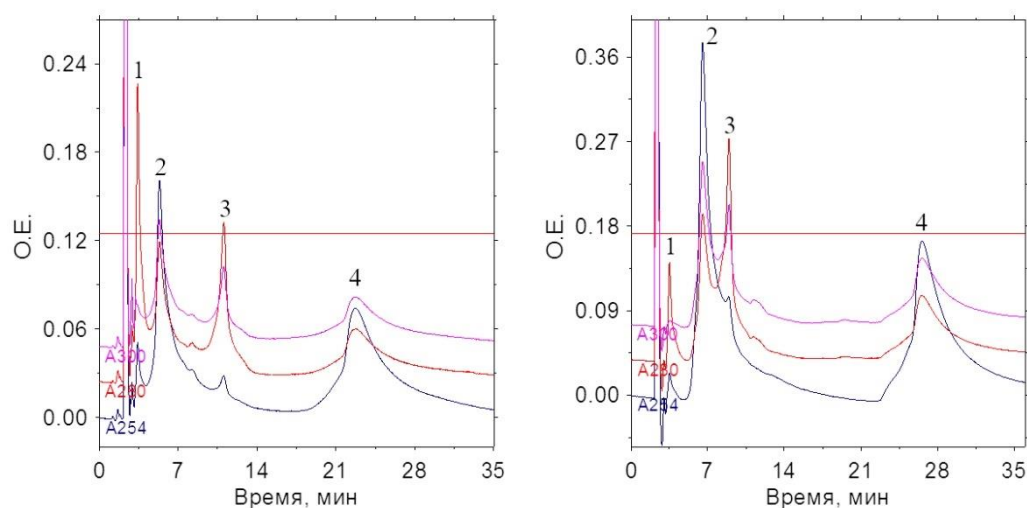
Чернобровкина А.В., к.х.н. chernobrovkina@analyt.chem.msu.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии).

7. Флавоноиды представляют собой наиболее известные природные полифенольные соединения, обладающие широким спектром биологической активности. Актуальной проблемой фармацевтической промышленности является их определение в лекарственном растительном сырье. В работе проведено исследование влияния добавки в подвижную фазу (вода-ацетонитрил, 80/20 об.%) пяти имидазольных ионных жидкостей (ИЖ) на удерживание и размывание зон смеси четырех флавоноидов – (+)-катехин гидрата, рутина, гесперицина и кверцетина в условиях ОФ ВЭЖХ. В качестве ИЖ использовали 1-бутил-2,3-диметилимидазолий тетрафторборат [C₄dMIM][BF₄]; 1-бутил-3-метилимидазолий бромид [C₄MIM][Br]; 1-гексил-3-метилимидазолий бромид [C₆MIM][Br]; 1-децил-3-метилимидазолий бромид [C₁₀MIM][Br]; и 1-метил-3-октилимидазолий бромид [MC₈IM][Br]. Показано, что порядок выхода флавоноидов не меняется в зависимости от природы ИЖ: (+)-катехин гидрат → рутин → гесперидин → кверцетин. Добавка в элюент ИЖ с длинными алкильными заместителями в имидазольном кольце ([C₁₀MIM][Br] и [MC₈IM][Br]) приводит к увеличению удерживания флавоноидов (за исключением гесперицина) (рис. 1б). При

добавлении в элюент остальных ИЖ время удерживания всех флавоноидов уменьшается по сравнению с их анализом без добавок ИЖ, как это показано на рис. 1. Наименьшее время анализа наблюдается при использовании элюента с добавкой $[C_4MIM][Br]$ (рис. 1в), сокращение времени анализа позволяет уменьшить расход ацетонитрила при разделении смеси флавоноидов, в том числе в растительных объектах.

Грант РФФИ № 23-23-00397 «Ионные жидкости как эффективные модификаторы адсорбционных и хроматографических систем в исследовании кислородсодержащих биологически активных соединений».

Разницына, В. М., Шафигулин, Р. В., Виноградов, К. Ю., Буланова, А. В. Влияние структуры имидазолиевых ионных жидкостей на хроматографическое поведение некоторых флавоноидов в условиях ОФ ВЭЖХ // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2023. – Т. 23. – №. 4. – С. 592-605.



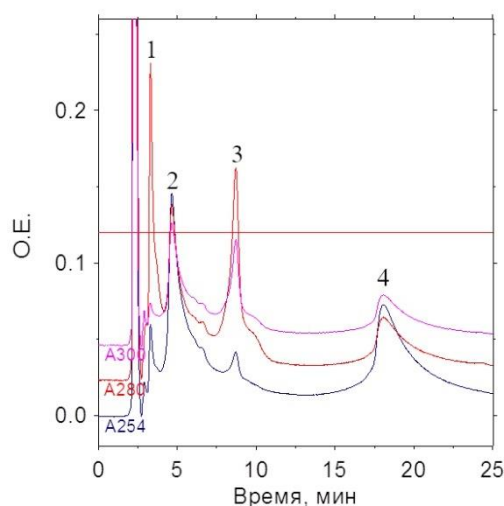


Рис. 1. Хроматограммы разделения смеси флавоноидов (вода/ацетонитрил – 80/20 об.%, температура эксперимента 45°C): а – без добавок ИЖ, б – $[C_{10}MIM][Br]$, в – $[C_4MIM][Br]$ (1 - (+)-катехин гидрат, 2 – рутин, 3 – гесперидин, 4 - кверцетин)

Шафигулин Р.В. shafiro@mail.ru; Буланова А.В. av.bul@yandex.ru; Разницына В.М. v_raznitsyna@mail.ru (Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королёва, кафедра физической химии и хроматографии).

8. Изучена возможность элюирования гидрофильных фосфорорганических веществ с использованием градиента концентрации муравьиной кислоты в водной подвижной фазе на пористом графитированном углеродном сорбенте Нурегcarb. Удерживание аналитов изучали, варьируя состав подвижной фазы перед инъекцией раствора образца. Показано, что влияние ступенчатого градиентного элюирования на удерживание аналитов в первую очередь обусловлено состоянием поверхности сорбента, а не элюирующей способностью фаз, и что вытеснительный «квази-ионообменный» механизм удерживания аналитов является наиболее вероятным.

Цизин Г.И., д.х.н., tsisin@analyt.chem.msu.ru; Статкус М.А., д.х.н., statkusma@my.msu.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования).

9. В последние годы проводятся интенсивные исследования по биологической деструкции фармацевтических поллютантов – компонентов лекарственных средств и их метаболитов, детектируемых в окружающей

среде. Интерес к данной теме вызван глобальным фармацевтическим загрязнением водных объектов многих стран.

Подобраны условия хроматографического определения ибупрофена в культуральных средах *Rhodococcus* spp. методом обращенно-фазовой ВЭЖХ. Процедурой валидации подтверждены специфичность, линейность и точность предложенной методики, что позволяет использовать ее для достоверной оценки содержания ибупрофена в процессе бактериальной деструкции. С применением кинетического моделирования осуществлен прогноз изменения содержания ибупрофена, определены период полураспада, время окончания процесса биодеструкции и его воспроизводимость. Полученные данные могут быть использованы при разработке биотехнологических способов очистки сточных вод фармацевтических предприятий от опасных для окружающей природной среды фармацевтических отходов.

Вихарева Е.В., Тюмина Е.А., Селянинов А.А. Журнал аналитической химии, 2023, Т. 78, № 2, с. 187-192.

*Хроматографическое определение **дротаверина** и математическое моделирование процесса его биодеструкции в почве.* Изучены закономерности процесса биодеструкции дротаверина гидрохлорида в почве актинобактериями рода *Rhodococcus* в присутствии аборигенной микрофлоры. Предложен способ определения фармацевтического поллютанта в почве, основанный на жидкостно-жидкостной экстракции хлороформом с последующим анализом методом обращенно-фазовой ВЭЖХ. Представлен прогноз уменьшения концентрации экотоксиканта в 100 раз в процессе его биодеструкции с заданной вероятностью 95%. Проведенные исследования позволяют установить потенциальные последствия и снизить риск от присутствия фармполлютантов для окружающей среды и здоровья человека.

Вихарева Е.В., Тюмина Е.А., Селянинов А.А. Журнал аналитической химии, 2023, Т. 78, № 12, с. 1119–1127.

Вихарева Е.В., д.фарм.н., vihareva@pfa.ru (Пермская государственная фармацевтическая академия, кафедра аналитической химии); Тюмина Е.А., elenatyumina@mail.ru (Пермский федеральный исследовательский центр УрО РАН, лаборатория алканоторфных микроорганизмов); Селянинов А.А., prof.selyaninov@yandex.ru (Пермский национальный исследовательский политехнический университет).

10. *Изучение комплексообразования полиоксвольфраматов, легированных ионами марганца(II), с использованием метода ВЭЖХ-ИСП-АЭС. Впервые методом ВЭЖХ-ИСП-АЭС исследованы*

полиоксвольфраматы, легированные ионами марганца(II). Показано, что анион типа Кеггина $[(Mn(H_2O))PW_{11}O_{39}]^{5-}$ является наиболее устойчивым в воде среди исследованных комплексов даже в присутствии ЭДТА или ДТПА, и может рассматриваться в качестве перспективного кандидата для разработки парамагнитных биомаркеров. Установлено, что водные растворы анионов $[(MnII(H_2O)_3)_2(WO_2)_2(\beta\text{-V-TeW}_9O_{33})_2]^{8-}$ и $[(MnII(H_2O))_2.75(WO(H_2O))_0.25(\alpha\text{-V-SbW}_9O_{33})_2]^{11.5-}$ менее стабильны и содержат другие частицы, образующиеся в результате диссоциации Mn^{2+} .

Волчек В.В., к.х.н.; Макаренко Т.Н. (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Аналитическая лаборатория, Новосибирск).

11. *Применение методов ВЭЖХ-ИСП-АЭС и ИСП-АЭС для изучения продуктов синтеза кластерных комплексов рения.* Для исследования фазообразования октаэдрических тиобромидов рения и изучения их термической стабильности, а также оптимизации технологии получения чистых соединений $[Re_6S_4+nBr_{10-2n}]$ важна информация о составе продуктов, образующихся в процессе синтеза.

Для определения общего содержания Re и S применяли метод ИСП-АЭС. Разделение компонентов растворов, содержащих аналиты, проводили методом обращенно-фазовой ВЭЖХ. Впервые показана возможность исследования растворимых продуктов реакции синтеза кластерных комплексов. Таким образом, применение комплекса аналитических методов позволило установить, что в ходе синтеза образуются растворимые бромиды и тиобромиды рения, обогащающие кластерную фазу серой. Разработанный подход перспективен для исследования примесных фаз при синтезе новых неорганических веществ.

Шуваева О.В., olga@niic.nsc.ru; Романова Т.Е. (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Аналитическая лаборатория, Новосибирск).

12. Показано, что выявление отклонений рекуррентной аппроксимации времен удерживания от линейности является критерием химических превращений аналитов в процессе хроматографического разделения в обращенно-фазовой ВЭЖХ, в том числе их гидратации и гидролиза.

Установлены основные закономерности зависимости индексов удерживания (RI) аналитов в обращенно-фазовой ВЭЖХ от содержания

органических растворителей в элюенте (С). Для неполярных соединений коэффициенты зависимости $dRI/dC > 0$, а для полярных – $dRI/dC < 0$.

Зенкевич И.Г.. д.х.н., профессор, izenkevich@yandex.ru; (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра органической химии).

13. Собраны, обобщены и проанализированы данные литературы по разделению и определению статинов методом жидкостной хроматографии. Анализ литературы показал также, что в ацетонитрильных подвижных фазах недостаточно полно изучено влияние элюирующей силы ПФ и рН буферных растворов на результаты хроматографирования. Однако это является важным для получения точных, воспроизводимых и правильных результатов. Целью работы - изучение этих вопросов на примере наиболее распространенных статинов в фармацевтической практике – аторвастатина (Атв), розувастатина (Рзв) и симвастатина (Смв).

Методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) изучено хроматографическое поведение аторвастатина, розувастатина и симвастатина в присутствии основных модификаторов подвижной фазы: элюирующей силы и буферного раствора. Установлено, что наиболее эффективной системой является подвижная фаза ацетонитрил-вода с соотношением компонентов 70:30 и фосфатным буферным раствором с рН =3, применение которого позволило улучшить параметры селективности разделения статинов в 2-54 раз по сравнению с ацетатно-аммиачным модификатором. Линейная зависимость площади хроматографической зоны аторвастатина- $S_{\text{аторв}}$ в ВЭЖХ наблюдается в интервале (0,1–10) мкг/мл против (1-5) мг/мл для ТСХ.

Найдены оптимальные условия модифицирования и показано их применение для определения исследуемых статинов в фармацевтических препаратах «Аторвастатин-ОВЛ», «Липримар» и «Тулип». Значение S_r составляет 0,03. Относительная погрешность определения не превышает 7 %.

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

14. Исследованы водные и водно-спиртовые экстракты из ряда лекарственных растительных материалов - ромашки аптечной (*Matricaria chamomilla* L.), мяты перечной и мяты длиннолистной, собранных в различных

регионах России, в зависимости от условий их получения различными способами: настаиванием, мацерацией, микроволновым, ультразвуковым, субкритическим и фармакопейным. Содержания индивидуальных компонентов и суммарное содержание фенольных соединений в водных и водно-спиртовых экстрактах оценивали методом ВЭЖХ с диодно-матричным и масс-спектрометрическим детектированием. В составе экстрактов ромашки аптечной идентифицировали хлорогеновую кислоту, гликозиды феруловой кислоты, лютеолин-7-О-глюкозид, дикофеилхинную и цикориевую кислоты, апигенин-7-глюкозид, апигенин. Исследованы составы эфирного масла и экстрактов из растений рода *Mentha* L.–мяты перечной (*Mentha piperita* L.) и мяты длиннолистной (*Mentha longifolia* L.). Установлено, что состав эфирного масла мяты длиннолистной отличается от эфирного масла мяты перечной высоким содержанием линалоола и отсутствием пулегона и пиперитона. Показано, что при переходе от эфирного масла к ацетоновому субкритическому экстракту обоих видов мяты повышается содержание монотерпенов, сесквитерпенов и сложных эфиров. В водном экстракте мяты перечной практически отсутствуют сесквитерпеноиды и сложные эфиры, прослеживается общее снижение выхода всех компонентов по сравнению с эфирным маслом и ацетоновым экстрактом.

Назарова Д.В., Темердашев З.А., Виноцкая Е.А., Киселева Н.В., Нагалецкий М.В. Сравнительный анализ химического состава экстрактов из образцов растений рода MENTHA L. после гидродистилляции и субкритической экстракции методом газовой хромато-масс-спектрометрии // Журнал аналитической химии: научный журнал. 2023. Т. 78. № 9. С. 837-847.

*Темердашев З.А., Чубукина Т.К., Виноцкая Е.А., Киселева Н.В. Хроматографическая оценка содержания фенольных соединений в экстрактах ромашки аптечной (*Matricaria Chamomilla* L.) в различных условиях извлечения // Журнал аналитической химии: научный журнал. 2023. Т. 78. № 4. С. 365-375.*

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

Хромато-масс-спектрометрия

1. Впервые с использованием метода хромато-масс-спектрометрии исследован примесный состав диборана, синтезированного по реакции гидрирования хлорида бора. Для разделения примесей исследованы возможности применения капиллярных колонок GS-GasPro 60 м × 0,32 мм с

силикагелем в качестве сорбента, GS-CarbonPLOT 25 м × 0,32 мм × 0,25 мкм с углеродным сорбентом и колонки DB-5MS 30м × 0,32 мм × 0,25 мкм с метилсилоксаном. Идентификацию примесей проводили сравнением их масс-спектров с известными из литературных данных. В диборане идентифицированы примеси высших боранов В₄ – В₁₀, циклогексана, толуола. Впервые обнаружены бораны В₆ – В₁₀, циклогексан и толуол. Получен и описан отсутствующий в литературных источниках масс-спектр В₉Н₁₅.

Методами хромато-масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой исследован примесный состав особо чистого селена марки ОСЧ 17-3. Идентифицированы примеси 34 веществ. Среди них углеводороды, их галогенпроизводные, серо- и селенсодержащие вещества. Их концентрации составляют от 10⁻⁷ до 10⁻³ мас. %. Методом АЭС-ИСП проконтролировано содержание 46 примесей элементов. Установлено, что их концентрации не превышают 10⁻⁵–10⁻⁷ мас. %. Проведённые исследования позволили расширить и получить наиболее полную из имеющейся в настоящее время информацию о молекулярном и элементном примесном составе селена.

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

2. Предложены аналитические подходы для получения характеристических профилей низкомолекулярных жирных кислот методом ГХ-МС и аминокислот методом ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием в образцах сывороток крови больных с диагнозом эндометриоз. Найдены условия селективного определения 23-х аминокислот в виде производных с дансилхлоридом и выявлены факторы, влияющие на параметры их разделения. Проблема совместного определения низкомолекулярных (НМЖК) и среднемолекулярных жирных карбоновых кислот (СМЖК) решена методом ГХ/МС на полярной стационарной фазой FFAP. Найден режим температурного градиента для селективного разделения органических кислот С₂ – С₉. Предложена схема подготовки сыворотки крови к анализу (осаждение белков и очистка от липидов) и условия селективного разделения аналитов (температурный градиент 70 – 230 °С. Преимущество данного подхода – отсутствие стадии дериватизации. Максимальные степени извлечения (81-98%) и интенсивность ионизации при МС детектировании достигаются в случае метанола.

E. A. Bessonova, A. T. Araslanova, A. I. Lazaretova, I. E. Govorov, S. I. Sitkin, L. A. Kartsova. Metabolic Profiling of Carboxylic Acids and Amino Acids in the Biological Fluids of Patients Diagnosed with Endometriosis Using Liquid (HPLC-UV) and Gas (GC-MS) Chromatography. Journal of Analytical Chemistry, 2023, Vol. 78, No. 11, pp. 1469–1479. DOI: 10.1134/S1061934823100040.

Карцова А.А., д.х.н., профессор. kartsova@gmail.com; Бессонова Е.А., к.х.н., lana_pol@inbox.ru (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии; кафедра органической химии).

3. Впервые методом хромато-масс-спектрометрии с использованием адсорбционных капиллярных колонок исследованы примесные составы GeF_4 с естественным содержанием изотопов и изотопно обогащенным. Для идентификации и определения примесных веществ предложено их предварительное криогенное концентрирование. Расширены сведения о примесном составе тетрафторида германия различного изотопного состава. Установлено присутствие постоянных газов, предельных и непредельных углеводородов $\text{C}_3\text{--C}_9$, фреонов, алкилфторсиланов, фторхлоргерманов, тетрафторида кремния, тетрахлорида германия. Всего идентифицировано 32 примесных вещества, 29 из которых обнаружены впервые.

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

4. Работа посвящена поиску и выбору условий пробоподготовки, определения карбамазепина и окскарбазепина и идентификации продуктов их метаболизма и деградации в печени (post mortem) человека и в вещественных доказательствах методом хромато-масс-спектрометрии. Разработан подход к пробоподготовке карбамазепина и окскарбазепина методом QUECHERS. В качестве внутреннего стандарта предложен амитриптилин. Исследованы продукты деградации карбамазепина и окскарбазепина в модельных растворах при щелочном и кислотном гидролизе и окислении. Идентифицировано 14 метаболитов и продуктов деградации. Определены основные аналитические характеристики разработанного способа определения. Пределы обнаружения составляют 0.1 и 0.2 мкг/г для карбамазепина и окскарбазепина соответственно. Установлено соответствие разработанного способа требованиям Руководства по валидации Российского Центра судебно-медицинской экспертизы.

Пирогов А.В., Гандлевский Н.А., Васильева А.А., Барсегян С.С., Носырев А.Е. Высокочувствительное определение карбамазепина, окскарбазепина, идентификация продуктов их деградации в вещественных доказательствах и в трупном материале печени человека методом ГХ-МС. // Журнал аналитической химии, 2023, том 78, № 6, с. 546-558.

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

5. Отечественный композит на основе карбида кремния и бутадиен-нитрильного каучука применен для идентификации летучих веществ банана, ароматизатора “Банан” и сливочных жевательных конфет методом пассивной сорбции в сочетании с ГХ-МС с термодесорбцией. Показано, что данным методом возможно определение широкого круга соединений (эфиров карбоновых кислот, терпеноидов, альдегидов, ароматических углеводов, алканов, гетероциклических соединений, фенолов, глицеридов, жирных кислот). Проведено сравнение полученных хроматографических профилей объектов. На хроматограмме ароматизатора “Банан” обнаружено пять пиков, соответствующих соединениям, которые формируют аромат банана, а на хроматограмме конфет “Love is” со вкусом банана – три пика (из 21).

Маркова Е.С., Фурман А.Н., Шехтман С.П., Пирогов А.В., Попик М.В., Штигун О.А., Степашкин А.А. Пассивная сорбция ароматических веществ на композиционном материале из карбида кремния и бутадиен-нитрильного каучука и сравнение хроматографических профилей банановых конфет, свежих бананов и ароматизатора "Банан". // Журнал аналитической химии, 2023, том 78, № 1, с. 48-54.

Пирогов А.В., д.х.н., Pirogov@analyt.chem.msu.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии).

6. Эффективная минерализация нитрофуразона (10-100 мг л⁻¹) осуществлялась в водных растворах в присутствии хлорид-ионов путем электрохимической обработки. Разрушение молекул органического загрязнителя происходило за счет их взаимодействия с активными кислород- и хлорсодержащими ионами, образующимися на инертном аноде (Pt/Ti или BDD) в процессе электролиза. Для оценки эффективности удаления загрязнителя использовались измерения концентрации нитрофуразона, химической потребности в кислороде (ХПК) и общего органического углерода (ОУУ). В результате за 30 мин было достигнуто практически полное разрушение молекулы нитрофуразона (>99%). Побочные продукты

электроокисления нитрофуразона были исследованы методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии. Установлено, что начальное обесцвечивание раствора нитрофуразона, происходящее в течение первых 5 мин электролиза, обусловлено образованием дихлорпроизводного нитрофуразона, которое приводит к разрушению системы π -сопряженных связей. Дальнейший электролиз привел к практически полному разрушению дихлорпроизводного в течение 30 мин электрохимической обработки.

Kuznetsov V.V., Ivantsova N.A., Kuzin E.N., Pirogov A.V., Mezhuiev Ya O., Filatova E.A., Averina Yu M. Study of the Process of Electrochemical Oxidation of Active Pharmaceutical Substances on the Example of Nitrofurazone ((2E)-2-[(5-Nitro-2-furyl)methylene]hydrazine Carboxamide). // Water. 2023, том 15, № 19. 3370.

Кузнецов В.В., vitkuzn1@mail.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва).

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

Н. Ю. Чикурова, А. В. Горбовская, А. Н. Ставрианиди, Е. С. Фёдорова, А. О. Шемякина, А. К. Буряк, А. С. Ужель, А. В. Чернобровкина, and О. А. Шпигун. Новые сорбенты для определения аминокислот в почвенных экстрактах методом гидрофильной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Журнал аналитической химии, 78(7):637–647, 2023. DOI: 10.31857/S0044450223070046.

Чернобровкина А.В., к.х.н., chernobrovkina@analyt.chem.msu.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии).

8. Предложен быстрый и простой подход к одновременному определению полярных и неполярных ветеринарных препаратов в молоке методом ЖХ-МС/МС. Определение основано на использовании системы, включающей две стандартные колонки для ВЭЖХ (C18 и HILIC),

последовательно соединенные в одну линию. Были разделены 14 ветеринарных препаратов, в том числе кокцидиостатики и аминогликозиды с logP от –8.30 до 8.74. Пределы определения варьировались от 1 до 50 мкг/кг. Относительные стандартные отклонения для определения большинства веществ составляли < 20 %. Полученные данные свидетельствуют о хорошей чувствительности и надежности предлагаемого метода.

Толмачева В.В., к.х.н., nikatolm@mail.ru; Апяри В.В., д.х.н., apyari@mail.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория концентрирования).

9. Разработан экспресс-метод ЖХ-МС/МС идентификации и определения запрещенных ветеринарных препаратов в меде. В общей сложности 31 ветеринарный препарат из 4 классов, включая метаболиты нитрофуранов, нитроимидазолы, амфениколы и хинолоны, был определен методом ЖХ-МС/МС с ионизацией электроспреем с использованием однократной инъекции. Пробоподготовка включала обработку 5-нитро-2-фураальдегидом (5-НФА) в термостатированной ультразвуковой бане (80 °С, 0.5М HCl, 20 мин) для высвобождения связанных с матрицей остатков нитрофуранов. Магнитный сверхсшитый полистирол предложен для твердофазной экстракции и очистки аналитов перед ЖХ-МС/МС анализом. Пределы определения аналитов варьируются от 0.3 до 1 мкг/кг, что указывает на хорошую чувствительность определения целевых соединений в меде. Степени выделения ветеринарных препаратов из 1 г меда 50 мг сорбента составляют 97–109% по метаболитам нитрофуранов, 84–115% по нитроимидазолам, 86–103% по амфениколам, 97–118% по хинолонам. Относительные стандартные отклонения внутрисуточных и междусуточных испытаний составляют менее 16%. Метод применен к анализу реальных образцов меда на содержание некоторых ветеринарных препаратов на следовых уровнях.

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

10. Одной из основных проблем диагностики хронической болезни почек (ХБП) является отсутствие надежных методов выявления поражения почек на ранней стадии. Ожидается, что метаболомный подход расширит

существующие диагностические методы, обеспечивая своевременное выявление и делая прогноз более точным. В опубликованном обзоре освещаются текущие тенденции в прикладных аналитических методах, основные открытия, касающиеся путей развития ХБП, а также данные по группам населения в контексте метаболомических исследований мочи при ХБП за последние пять лет. Кроме того, представлены подходы, особенности приборов и модификации пробоподготовки, которые улучшили аналитические параметры методов диагностирования ХБП.

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

11. Проведено изучение влияния физических параметров радиационной обработки, а именно типа излучения, дозы и мощности дозы на структурные изменения белковых молекул с использованием разработанной ранее методики количественной оценки повреждений нативной структуры белка сывороточного альбумина с применением последующего ферментативного гидролиза белка трипсином и метода ВЭЖХ-МС/МС. Количественную оценку структурных повреждений белка сывороточного альбумина в зависимости от параметров излучения оценивали по концентрациям трех уникальных пептидов, которые присутствуют в одном из трех доменов белка сывороточного альбумина, т.е. присутствие трех маркеров нативной структуры белка в суспензии белка после процедуры трипсинолиза указывает на то, что белок находится в активной форме и его структура не повреждена. В данном отчетном периоде разработанный ранее метод оптимизировался и усовершенствовался для повышения точности определения структурных повреждений белковых молекул.

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

12. Предложена аналитическая схема определения в водах 22 характеризующихся различной степени хлорированности ПХБ, включающая DLLME извлечение с последующим ГХ-МС детектированием. Математическим моделированием с использованием трехфакторного дизайна Бокс-Бенкена установили оптимальный состав диспергирующего агента DLLME. В оптимальных условиях степени извлечения 22 ПХБ различной

степени хлорированности составили более 90% при относительном стандартном отклонении не более 7.8%, при этом соленость воды в диапазоне от 1 до 22 ‰ не оказывала влияния на эффективность экстракции аналитов. Методика позволяет определять ПХБ-5 и ПХБ-11 в диапазоне 0.050 – 15 мкг/л, остальные ПХБ – 0.025 – 15 мкг/л. Пределы детектирования аналитов варьировали от 0.0075 до 0.0150 мкг/л в зависимости от ПХБ.

Temerdashev, Z., Chervonnaya, T., Musorina, T., Shpigun, O. A new scheme of dispersive liquid-liquid microextraction of polychlorinated biphenyls having different degrees of chlorination from waters with subsequent identification by gas chromatography coupled with mass spectrometry // Microchemical Journal. 2023. 194. 109321. Q1 IF 5.304. doi: 10.1016/j.microc.2023.109321.

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

Тонкослойная хроматография

1. Разработан способ определения β-каротина с использованием ТСХ и спектрофотометрии. Способ апробирован при определении каротиноида в биологически активных добавках, а также некоторых растительных объектах. Предел обнаружения аналита методом хроматографирования в тонком слое сорбента составил $3 \cdot 10^{-4}$ М, погрешность определения аналита в препаратах не превышала 10%.

Продолжены исследования сорбции β-каротина кремнийсодержащими материалами. Показано, что сродство кремнийсодержащих материалов (силикагель и МСМ-41) к β-каротину увеличивается при понижении температуры от 318 до 283 К.

Беланова Н.А., к.х.н., belanovana@mail.ru ; Селеменев В.Ф. д.х.н., профессор, common@chem.vsu.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

2. Методом ТСХ с денситометрическим детектированием определялись катехины, флаваноиды, аминокислоты и кофеин в селекционных образцах зеленого и черного чая «ГАБА» (с большим содержанием γ-аминомасляной кислоты), и в плодах фейхоа, предоставленных Всероссийским научно-исследовательским институтом цветоводства и субтропических культур (г. Сочи). Выявлено влияние имидазольных ионных жидкостей на основе имидазола с различной длиной радикала (C₆ и C₈) и природой аниона

(гексафторфосфатный (PF_6^-), тетрафторборатный (BF_4^-) и бистрифторацетамидный (NTf_2^-)) в качестве модификаторов подвижной фазы на факторы удерживания аналитов (наибольшее влияние на селективность разделения полифенолов обнаружено при введении ИЖ с анионом BF_4^- , а в случае аминокислот этот эффект обнаружен при введении в п.ф. ИЖ с анионом PF_6^-) и в качестве экстрагентов. В найденных условиях получены характеристические профили полифенолов и аминокислот в экстрактах чая, коже и мякоти фейхоа. На основании полученных результатов сделаны выводы по влиянию условий обработки чая на содержание γ -аминомасляной кислоты (ГАМК), обладающей ценными нейроактивными свойствами, и полифенолов (Рис.1 и Рис.2)

Рис. 1



Рис.2



Карцова А.А., д.х.н., профессор, kartsova@gmail.com; Бессонова Е.А., к.х.н., lena_pol@inbox.ru (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии; кафедра органической химии. Хроматографические и электрофоретические методы анализа).

Капиллярный электрофорез

1. ¹Продолжены и успешно завершены электрофоретические эксперименты с синтезированным хиральным селектором на основе бутилимидазола и β -циклодекстрина (β -ЦД), выявлена его роль в составе фонового электролита (ФЭ) при **разделении энантиомеров** кетопрофена и кеторолака. Получены сравнительные оценочные характеристики по **внутрикапиллярному концентрированию индивидуальных энантиомеров** нестероидных противовоспалительных препаратов как с помощью классических подходов, так и при сочетании различных вариантов онлайн концентрирования (*стэкинг с усилением поля, стэкинг с большим объемом ввода пробы, свипинг, динамический рН скачок, гибридный вариант*). Наибольшие факторы концентрирования достигнуты при сочетании свипинга и динамического рН скачка (~ 390). Концентрирование индивидуальных энантиомеров проводили как с помощью классических подходов, так и при сочетании нескольких вариантов онлайн концентрирования (гибридные методы) (табл. 1)

Таблица 1. Апробированные условия онлайн концентрирования энантиомеров

Вариант онлайн концентрирования	Состав ФЭ	Состав матрицы пробы	Диапазон концентраций энантиомеров	Ввод пробы	Длина напряжения
Стэкинг с усилением поля	25 мМ фосфатный буферный раствор(ФБР) рН 6.4, 1 мМ 3-Bu-1-β-CD-ImOTs	2.5 мМ ФБР (рН 6.4)	0.5-50 мкг/мл	2-80 с 30 мбар	254 нм, +20 кВ
Стэкинг с большим объемом ввода пробы	25 мМ ФБР рН 6.4, 1 мМ 3-Bu-1-β-CD-ImOTs	25 мМ ФБР рН 6.4	0.5-50 мкг/мл	40 с 30 мбар	254 нм, +20 кВ
Свипинг	25 мМ ФБР рН 6.4, 5-20 мМ ДДСН, 1 мМ 3-Bu-1-β-CD-ImOTs	25 мМ ФБР рН 6.4	0.5-50 мкг/мл	2-40 с 30 мбар	254 нм, +20 кВ
	25 мМ ФБР рН 6.4, 5-20 мМ C ₁₂ MImCl, 1 мМ 3-Bu-1-β-CD-ImOTs	25 мМ ФБР рН 6.4	0.5-50 мкг/мл	2-40 с 30 мбар	254 нм, - 20кВ
Динамический рН скачок	25 мМ ФБР рН 6.4, 1 мМ 3-Bu-1-β-CD-ImOTs	25 мМ ФБР рН 2.5 или 3.2	0.5-50 мкг/мл	2-40 с 30 мбар	254 нм, +20 кВ
Гибридный вариант	25 мМ ФБР рН 6.4, 1 мМ 3-Bu-1-β-CD-ImOTs	25 мМ ФБР рН 2.5 или 3.2, до ввода образца мицеллярная пробка 10 мМ ДДСН	0.5-50 мкг/мл	2-40 с 30 мбар	254 нм, +20 кВ

Для выявления условий разделения энантиомеров лекарственных препаратов варьировали рН ФЭ (2.0 - 8.0), концентрации фосфатного буферного раствора (5-50 мМ), модификатора на основе имидазолиевого катиона и ионной жидкости (ИЖ) (0.1 - 2.25 мМ), содержание органического растворителя (0 – 20 % объемн.) и его природу. Для каждой пары

энантиомеров рассчитаны константы комплексообразования с положительно заряженным производным β -ЦД.

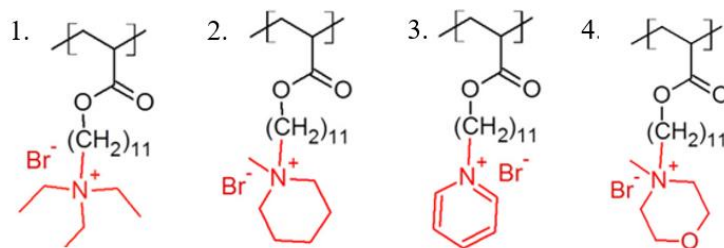
Изучен и другой вариант **двойных хиральных систем**, где наряду с 1-Bu-3- β -CDImOTs взяты *антибиотики*: ванкомицин, амоксициллин и амикацин. При сочетании 1-Bu-3- β -CDImOTs и ванкомицина в качестве второго хирального селектора обнаружена интересная закономерность: факторы энантиоселективности кетопрофена увеличивались до 1.66 с обращением миграции энантиомеров.

L.A. Kartsova, D.V. Makeeva. Biomedical Applications of Capillary Electrophoresis. Journal of analytical chemistry Vol. 78. No. 10. P/ 1362-1377. 2023. DOI: 10.1134/S1061934823100118.

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

Л.А. Карцова, Д.В. Makeeva, А.В. Кравченко, В.П. Моргачева «Новые подходы к хиральному разделению методом капиллярного электрофореза» (рег. № ObKhim2360190Kartsova от 11.09.2023) Журнал общей химии/Russian Journal of General Chemistry. Принята к печати и будет опубликована в тематическом выпуске, приуроченном к 300-летию со дня основания Санкт-Петербургского государственного университета (январь, 2024 г.).

²Значительную роль в эволюции метода КЭ сыграла возможность варьирования различных его режимов посредством модификации электрофоретических систем. Выбор модификатора обусловлен природой функциональных групп определяемых аналитов. Наше внимание привлекли новые катионные гребенчатые полиэлектролиты (*дизайнерские ПАВ*), N-(11-полиакрилоксиундецил)-N-триметиламмоний бромид (pAuTEA-Br); N-(11-полиакрилундецил)-N-метилпиперидиний бромид pAUMP-Br; N-(11-полиакрилундецил)-N-пиридиний бромид (pAUPy-Br); 1-N-(11-полиакрилундецил)-N-метилморфолиний бромид (pAUMM-Br) с уникальными свойствами: высокая солубилизационная емкость; способность образовывать мицеллы даже в сильно разбавленных растворах; практически отсутствие ККМ; возможность оптимизации большего числа параметров, влияющих на мицеллярные свойства. В условиях КЭ ранее они не изучались. Важно было выявить резервы селективности разделения БАВ путем модификации стенок кварцевого капилляра этими полимерными мицеллами с реализацией режимов капиллярной электрохроматографии (**КЭХ**) и мицеллярной электрокинетической хроматографии (**МЭКХ**) в сочетании с процессами on-line концентрирования.



После серии предварительных экспериментов с варьированием концентрации полимера и времени модификации стенок капилляра выбран следующий режим: промывка капилляра 0.01 М раствором мицеллярного полимера (30 мин). При этом генерировался анодный ЭОП, что свидетельствовало о перезарядке поверхности капилляра. Независимо факт модификации стенок капилляра подтвержден снимками СЭМ. На модельных системах стероидных гормонов, катехоламинов и аминокислот установлена многофункциональность этих полимеров: способность модифицировать стенки капилляра и реализовать режим МЭЖХ. Зарегистрированные сигналы нейтральных стероидных гормонов, которые в условиях капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) мигрируют вместе с ЭОП, указали на наличие мицелл в ФЭ. Для стероидов и биогенных аминов увеличение концентрации полимера в ФЭ позволило повысить значения факторов селективности и эффективности, а также обеспечить внутрикапиллярное концентрирование катехоламинов в 30-50 раз. При pH=4.2 полимеры формировали плотный слой на поверхности капилляра, рабочие характеристики которого не менялись после 50 циклов анализа.

³Выявлены аналитические возможности электрофоретического определения **моно- и дисахаридов** в условиях косвенного детектирования методом капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ). При выборе поглощающей добавки (ПД) соблюдали требования: стабильность и растворимость в фоновом электролите (ФЭ), высокий коэффициент экстинкции, сопоставимость значений электрофоретической подвижности ПД и определяемых углеводов. Изучено влияние состава ФЭ (природа ПД, концентрация щелочи и катионного ПАВ) на факторы разрешения, пределы обнаружения (ПО) и эффективность. Установлено, что акридонуксусная кислота в составе ФЭ в качестве поглощающей добавки обеспечивает высокую эффективность и низкие значения ПО углеводов. Найденный режим адаптирован к определению сахаров в продуктах детского питания и тройного сахарного теста (сукралозы, маннитола и лактулозы) в образцах мочи. Для электрофоретического анализа образцов детского питания (фруктовые и

овощные пюре) в качестве поглощающей добавки оказалось предпочтительным использование фолиевой кислоты, обеспечивающей высокую селективность разделения углеводов и низкомолекулярных гидроксикарбоновых кислот, присутствующих в матрице пробы.

Результаты сопоставлены с данными ГХ-МС анализа, полученными при определении углеводов в форме триметилсилильных производных, а также с режимом внутрикапиллярной дериватизации с этил-*n*-аминобензоатом. Для оптимизации условий дериватизации использовали центральный композитный дизайн эксперимента. С использованием дисперсионного анализа проведена оценка статистических параметров полученных моделей. Подбор масс-спектрометрических условий определения углеводов в форме производных *N*-метил-*N*-триметилсилил-трифторацетамид проводили в режиме сканирования масс в диапазоне 50-500 *m/z* при температуре испарителя 250 °С; температура ионного источника 200 °С.

Применение внутрикапиллярного концентрирования (стэкинг с усилением поля, стэкинг с водной пробкой, свипинг) обеспечило снижение ПО сахаров до 0.12 мкг/мл.

L. A. Kartsova, A. V. Maliushevsk, and E. A. Kolobova. Analytical Capabilities of the Determination of Carbohydrates by Chromatographic and Electrophoretic Methods. Journal of Analytical Chemistry, 2023, Vol. 78, No. 2, pp. 156–173.

^{1,2,3}Карцова А.А., д.х.н., профессор, kartsova@gmail.com; ¹Кравченко А.В., kravchenko161216@gmail.com (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра органической химии, лаборатория хроматографии).

Другие хроматографические методы

1. Хроматография в тонком слое применена для анализа концентратов бензойной, салициловой и 2 - хлорбензойной кислот из водных растворов. Выбраны условия десорбции (элюент - этиловый спирт, объем - 2 мл) после предварительного сорбционного концентрирования полимерным сорбентом на основе *N*-винилпирролидона (п *N* 3, соотношение водно - солевой раствор - сорбент 100:1, время перемешивания - 50 мин). Обоснованы подвижные фазы (этанол - толуол - муравьиная кислота), обеспечивающие селективное разделение аналитов. Изображение обрабатывали программами «Корел Дро График хб» и «Сорбфил Т Л С». Разработанный способ анализа рекомендуется

для определения ароматических кислот в водных средах и пищевых продуктах.

Саввина А.Г., Кушнир А.А., Суханов П.Т., Губин А.С. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ ПОСЛЕ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОМ НА ОСНОВЕ Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА //Химия, физика и механика материалов. 2023. № 1 (36). С. 15-27.]

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

2. Экспериментальные исследования экстракционно-хроматографического разделения редкоземельных элементов на примере хлоридов La(III), Tb(III) и Er(III) показали возможность работы каскада ситчатых экстракционных колонн в режиме жидкость-жидкостной хроматографии.

Костанян А.Е., д.х.н.; Белова В.В., д.х.н., belova@igic.ras.ru (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, лаборатория аналитической химии и методов разделения).

3. Гуминовые вещества представляют собой органические смеси чрезвычайной сложности, что существенно усложняет их анализ любым существующим методом. Фракционирование их на более однородные смеси представляется практически единственным способом преодоления этих трудностей. Одним из наиболее мощных методов фракционирования является хроматография и, в частности, ее обращенно-фазовый вариант. Препаративная жидкостная хроматография позволяет получить практически любое количество вещества, необходимого как для дальнейшего фракционирования, так и для исследования любыми методами. Впервые предложено использовать для целей разделения гуминовых веществ изопропанол в качестве элюента, показаны его преимущества по сравнению с метанолом и ацетонитрилом как для аналитической, так и для препаративной хроматографии на примере разделения и анализа фульвокислот воды. Изопропанол обеспечивает полное элюирование фульвокислот и намного безопаснее как для оператора, так и для окружающей среды. Узкие фракции гуминовых веществ, выделенные по предложенному методу, существенно различаются по молекулярному составу, что подтверждается масс-спектрометрией высокого разрешения,

инфракрасной, оптической абсорбционной и флуоресцентной спектроскопией.

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

4. Разработаны новые энантиоселективные неподвижные фазы для хроматографии на основе металлоорганических структур меди и 3-амино-1,2,4-триазол-5-карбоновой кислоты, а также цеолитоподобного материала борофосфата меди. Оба материала не имеют асимметрических атомов углерода, однако обладают хиральностью на супрамолекулярной уровне. В случае металлоорганической структуры размер правовращающих пор существенно отличается от размера левовращающих пор, что позволяет достичь энантиоселективной адсорбции. В этом случае был достигнут коэффициент энантиоселективности по энантиомерам лимонена, величиной 1.43. При получении борофосфата меди супрамолекулярная хиральность получена методом созревания Виедмы. Максимальная энантиоселективность по α -пиненам составила 1.38. Полученные неподвижные фазы представляются перспективными для использования в хиральной газовой и жидкостной хроматографии.

Гуськов В.Ю., д.х.н., guscov@mail.ru (Уфимский университет науки и технологий, кафедра аналитической химии).

Электрохимические методы

Потенциометрия. Ионоселективные электроды

1. Изучена реакционная способность 30 потенциально мешающих веществ, которые встречаются в напитках, по отношению к медиаторной системе гексацианоферратов калия в условиях, моделирующих потенциометрическое определение антиоксидантной активности. Объектами исследования являлись углеводы, красители, консерванты, подсластители, регуляторы кислотности и антиокислители. Определение потенциала и активности ионов водорода осуществляли потенциометрическим методом в растворе медиаторной системы в отсутствие и в присутствии анализируемых веществ. В качестве контроля использовали цистеин, аскорбиновую и галловую кислоты. Как было показано глюкоза, сахароза и мальтоза не

мешали анализу напитков, тогда как фруктоза и лактоза проявляли незначительную положительную интерференцию с неустановленным механизмом. Яблочная (E296), лимонная (E330), винная (E334) и фосфорная (E338) кислоты увеличивали потенциал медиаторной системы за счет снижения рН. Однако эти мешающие эффекты наблюдали лишь при высоких концентрациях исследованных соединений в электрохимической ячейке и нивелировали шестикратным и более разбавлением пробы. Индигокармин (E132), сульфит натрия (E221), гидросульфит натрия (E222) и метабисульфит натрия (E223) окислялись феррицианидом калия и проявляли положительное мешающее действие. Промышленное использование индигокармина ограничено из-за его низкой светостойкости, в то время как сульфиты активно применяются в виноделии. Мешающее действие сульфитов отмечается в анализе белых вин; она характерна для других методов определения антиоксидантной активности.

*Тарасов А.В., Заворохина Н.В., Чугунова О.В. Исследование потенциально мешающих веществ при потенциометрическом определении антиоксидантной активности в пищевых системах, **Техника и технология пищевых производств**. 2023, Т.53, № 3. С. 504-512.
<https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-3-2452>*

Тарасов А.В., tarasovav@usue.ru (Уральский государственный экономический университет, научно-инновационный центр сенсорных технологий, кафедра технологии питания. Екатеринбург).

2. Сконструированы угольно-пастовые ионоселективные электроды (УПЭ) на основе сложных оксидов $Ni_3CaNb_2O_9$, $Ni_{3.2}Ca_{0.8}Nb_2O_9$, $CuNb_2O_6$ и $Cu_3Nb_2O_8$ для определения меди (II) и никеля (II) и электроды на основе сорбентов с функциональными группами тиомочевины (ТКЭАППС и ПСХМТ) (10, 20 и 30 % сорбента по массе пасты) для определения ионов серебра (I). Для сконструированных электродов изучены основные электрохимические характеристики: область линейности (нижняя граница определяемых содержаний до 1 мкМ) и крутизна основной электродной функции, время отклика, рабочая область рН, а также рассчитаны потенциометрические коэффициенты селективности. Электроды на основе сложных оксидов успешно апробированы в качестве индикаторных при определении никеля и меди в реальных объектах (металлическая стружка и отходы металлургических производств). Проведена апробация УПЭ на основе ТКЭАППС и ПСХМТ в качестве индикаторных электродов при определении серебра в сплаве. Показана возможность практического использования изученных электродов в аналитической практике.

Штин С.А., к.х.н., Sergey.Shtin@urfu.ru (Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, кафедра аналитической химии и химии окружающей среды. Екатеринбург).

Вольтамперометрия

1. Разработаны подходы и методы для исследования влияния лекарственных препаратов на ДНК как модель фармакогеномики. Так, разработан чувствительный электрохимический метод количественного определения противоопухолевого препарата доxorубина DOX и его фосфолипидных композиций (NPh-DOX и NPh-DOX-NGR) с пределом обнаружения 2.62 мкМ. DOX продемонстрировал один анодный пик при потенциале электроокисления $E = 0.260 \pm 0.006$ В. Для исследования взаимодействия лекарственного средства с ДНК использовали метод дифференциальной импульсной вольтамперометрии (ДИВА) и конструкции ДНК-сенсоров на основе печатных электродов, модифицированных углеродными нанотрубками (ПГЭ/УНТ). Модификация печатных электродов углеродными нанотрубками позволяет регистрировать DOX и три гетероциклические основания (гуанин G, аденин A и тимин T) молекулы ДНК в процессах взаимодействия при разных значениях потенциалов. Исследование влияния DOX на ДНК подтвердило интеркаляционный механизм взаимодействия DOX с двухцепочечной ДНК (дцДНК). DOX может экранировать гетероциклические основания, что приводит к смещению потенциала их окисления в анодную область. Отрицательный (катодный) сдвиг потенциалов электроокисления оснований ДНК при взаимодействии с фосфолипидной композицией с адресным пептидом (NPh-DOX-NGR) характерен для электростатических взаимодействий за счет заряженных функциональных групп адресного пептида NGR. Рассчитанные значения K_b также подтвердили интеркаляционный тип взаимодействия: для DOX K_b составляют 10^4 M^{-1} и отражают именно интеркаляционный тип связывания. Фосфолипидная композиция (NPh-DOX) и фосфолипидная композиция с пептидом (NPh-DOX-NGR) характеризуются константами связывания порядка 10^3 M^{-1} , что указывает на проявление электростатических взаимодействий. Таким образом, введение в состав препарата дополнительной функции может кардинально изменить механизм его взаимодействия с рецепторной молекулой.

*V.V. Pronina, L.V. Kostyukova, T.V. Bulko and V.V. Shumyantseva, Interaction of Doxorubicin Embedded into Phospholipid Nanoparticles and Targeted Peptide-Modified Phospholipid Nanoparticles with DNA. **Molecules** 2023, 28, 5317. <https://doi.org/10.3390/molecules28145317>.*

L.V. Kostryukova, Y.A. Tereshkina, E.G. Tikhonova, Yu.Yu. Khudoklinova, D.V. Bobrova, A.M. Gisina, G.E. Morozevich, V.V. Pronina, T.V. Bulko and V.V. Shumyantseva. *Effect of an NGR Peptide on the Efficacy of the Doxorubicin Phospholipid Delivery System. Nanomaterials* 2023, 13, 2229. <https://doi.org/10.3390/nano13152229>.

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

2. ¹Проведено вольтамперометрическое изучение и теоретическое обоснование вероятных механизмов взаимодействия направленно бифункционализированных гетероциклических соединений азолопиримидинового и азолотриазинового ряда с олигонуклеотидами и вирусными белками-мишенями. В качестве объектов исследования были выбраны триазолотриазины, содержащие ацетиленовый или этиленовый фрагмент для иммобилизации на углеродных нанотрубках (УНТ) и электрохимически активную метку (нитрогруппу): 2-метилтио-6-нитро-7-оксо-4-пропилен-1,2,4-триазоло-4,7-дигидро[5,1-с]-1, 2,4-триазин (1), 2-пропаргилтио-6-нитро-7-гидрокси-4Н-1,2,4-триазоло-4,7-дигидро[5,1-с]-1,2,4-триазин (2), 2-метилтио-6-нитро-7-оксо-4-пропаргил-1,2,4-триазоло-4,7-дигидро[5,1-с]-1,2,4-триазин (3). Модификацию УНТ производными азолоазинов осуществляли посредством карбодимодной сшивки с аминокэтантолом и последующим проведением тиолиновой / тиоловой реакции. Вольтамперометрическое определение взаимодействия гемагглютиниона с триазолотриазинами осуществляли с наложением внешнего потенциала и в его отсутствии путем инкубации модифицированного триазолотриазинами электрода в анализируемом растворе. Аналитическим сигналом служила разность токов до и после инкубации электрода в растворе аналита. Рассчитаны константы взаимодействия синтезированных азолоазинов с гемагглютинином, в том числе, в условиях, максимально приближенных к существующим в живой клетке (с наложением внешнего потенциала, имитирующего мембранный). Наилучшие характеристики продемонстрировало соединение 1 (константа связывания $4.35 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}$). Величина константы связывания указывает на аффинный характер межмолекулярного взаимодействия с гемагглютинином. С применением вольтамперометрии показана возможность образования супрамолекулярных комплексов между исследуемыми соединениями и модельным олигонуклеотидом. Наблюдаемый эффект наиболее выражен для соединения 1. На основании полученных результатов в дальнейшем будут разработаны оригинальные способы электрохимического анализа и лабораторные макеты

портативных устройств для экспресс-диагностики РНК-вирусов с использованием производных азолазинов в качестве элементов аффинного и/или интеркаляционного распознавания.

²Развивается методология комплексного изучения возможных механизмов превращений оригинальных соединений (малых органических молекул азола-азинового ряда) – перспективных лекарственных средств – с применением инструментальных методов, в том числе, в установлении связи их электрохимической и биологической активности. Разработка такого подхода поможет создать пути синтеза и исследования новых молекул. Проведено комплексное изучение возможного механизма превращения соединения **1** (натриевая соль 3-нитро-4-гидрокси-7-метилтио-4Н-[1,2,4]триазоло[5,1-с] [1,2,4]триазинид моногидрат) электрохимическими методами, ЭПР и масс-спектроскопией, а также квантово-химическими расчетами в сравнении с соединением **2** (триазабирин ®) с последующей оценкой их биологической активности в отношении вируса гриппа А (H1N1). Показано, что электровосстановление исследуемых веществ протекает за счет нитрогруппы с образованием короткоживущего анион-радикала в водной среде и дианион-радикала в апротонной среде. Вероятно, образование таких промежуточных продуктов является ключевым моментом, обуславливающих биологическое действие данных веществ. Различие заместителей в структурах исследуемых веществ влияет на стадию протонирования, и, как следствие, на кинетику общей электрохимической реакции. Несмотря на структурное сходство соединений **1** и **2**, по результатам биологических исследований *in vitro* соединение **1** обладает большей эффективностью, чем соединение **2**, в отношении вируса гриппа А (H1N1). Различие может быть связано со структурным строением и с различием кинетики их электропревращения, в частности, со стадией протонирования анион-радикала и образования большего числа интермедиатов радикальной природы. Одной из причин меньшей эффективности соединения **2** может быть дополнительная стадия протонирования анион-радикала, которая замедляет весь процесс взаимодействия с белком вируса и приводит к образованию оксимов, которые, в свою очередь, замедляют все взаимодействие соединения **2** с вирусным белком. Это приводит к более быстрому слиянию необработанного белка с липидной мембраной.

^{1,2} Козицина А.Н., д.х.н., Alisa-Kozitsina@yandex.ru, a.n.kozitsina@urfu.ru; ² Иванова А.В., д.х.н., a.v.ivanova@urfu.ru (Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, кафедра аналитической химии. Екатеринбург).

3. Впервые исследовано электрохимическое поведение комбинированных медиаторных систем на основе частично окисленных пиллар[5]аренов с 1-3 бензохиноновыми фрагментами в присутствии ферроцена и ферроценкарбоновой кислоты. Установлено синергетическое действие указанных систем при их нанесении на электрод в составе слоя углеродной черни или в растворе при окислении пероксида водорода и низкомолекулярных антиоксидантов (аскорбиновая кислота, гидрохинон, дофамин, витамины группы В). На основе смешанных медиаторов предложены электрохимические сенсоры – модифицированные стеклоуглеродные электроды – и методы вольтамперометрического определения указанных аналитов в субмикромольном интервале их концентраций. Сенсоры были апробированы на образцах растительных экстрактов и пищевых продуктов.

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

4. *Определение содержания кадмия, меди, свинца и цинка в биологических объектах методом анодной инверсионной вольтамперометрии.* Исследованы особенности инверсионно-вольтамперометрического (ИВА) определения кадмия, меди, свинца и цинка в зависимости от природы рабочего электрода и состава фонового электролита в биологических объектах на примере образцов тканей мидий. Показано, что в отличие от стеклоуглеродного электрода, на котором возможно определение только кадмия и цинка, с использованием толстопленочного модифицированного графитового электрода возможно совместное определение кадмия, меди, свинца и цинка из ацетатного буферного раствора при pH = 4. Разработанная методика отличается простотой, селективностью и обеспечивает определение кадмия, меди, свинца и цинка на уровне $n \cdot 10^{-8}$ - $n \cdot 10^{-7}$ % мас. Относительное стандартное отклонение результатов не превышает 20 %.

Скиба Т.В., к.х.н.; Парамонова С.Е., sarykin@niic.nsc.ru (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. Аналитическая лаборатория. Новосибирск).

5. Вольтамперометрическое определение углеводов в винах. Представлены результаты исследования электрохимического окисления ряда органических веществ, содержащихся в винах (глюкоза, фруктоза, этанол, винная кислота, яблочная кислота и лимонная кислота), на медном электроде

в щелочной среде. На циклической вольтамперограмме (ЦВА) меди в растворе КОН присутствуют анодные и катодные пики, связанных с последовательными переходами $\text{Cu}(0) \rightarrow \text{Cu}(\text{I})$, $\text{Cu}(\text{I}) \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(\text{III})$. При потенциалах выше +600 мВ (отн. Ag/AgCl/KCl) формируется обратимый пик, относящийся к паре $\text{Cu}(\text{III})/\text{Cu}(\text{II})$, играющей важную роль в процессах электроокисления органических веществ. В присутствии всех органических веществ на ЦВА в области потенциалов +500 ... +700 мВ наблюдается значительный рост анодного тока. По способности к окислению исследуемые вещества можно расположить в ряд: глюкоза \approx фруктоза > винная кислота > яблочная кислота \approx лимонная кислота >> этанол. Определены аналитические характеристики исследуемых веществ (потенциалы и токи окисления), которые показали, что на определение углеводов в винах наибольшее мешающее влияние оказывают этанол и винная кислота. Для устранения влияния сопутствующих компонентов необходим правильный выбор потенциала (+560 мВ) при проведении измерений тока на ЦВА вина. Предложена вольтамперометрическая методика определения сахаров в винах, которая была апробирована на нескольких образцах виноградных вин (полусухое, полусладкое и сладкое). Результаты вольтамперометрического анализа согласуются с данными, полученными по стандартной титриметрической методике с использованием реактива Фелинга. Проведено сопоставление разработанного вольтамперометрического метода определения сахаров в винах с другими методами, используемыми в виноделии. Использование медных электродов является перспективным подходом для дальнейшего конструирования вольтамперометрических сенсоров, лежащих в основе “электронного языка” для идентификации различных вин.

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

6. Разработан новый способ вольтамперометрического определения висмута в противоязвенных медицинских препаратах на основе субстанции висмута-калия дицитрата с применением ацетатно-перхлоратных фоновых электролитов, содержащих диметилсульфоксид. Установлено, что для аналитических целей оптимальным является раствор с pH 2.0 (HClO_4) при $C_{\text{дмсо}}=6.0$ моль/л в присутствии 0.1 М ацетата натрия. При этом определению висмута(III) не мешают 100-кратные избытки K(I), Mg(II), Al(III), Ga(III), Ge(III), In(III), As(V), Se(IV), Te(IV), 20-кратные избытки Sn(II), Pb(II), 5-кратные избытки Sb(III) и ряда других ионов. Найдено, что линейная зависимость плотности максимального катодного тока висмута (y) от его

концентрации в растворе (x) соблюдается в диапазоне от $4 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ М Вi(III) и описывается уравнением $y = (6.82 \pm 0.02)x$. Относительное стандартное отклонение (s_r) при определении содержания висмута по предложенному способу в препарате “Де-Нол” составило 0.1%.

Journal of Analyt. Chem., 2023, V.78, N 12, P.1673-1678.

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

Электрохимические сенсоры

1. Химический анализ процессов переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) представляет собой весьма сложную область исследований в связи с высокой радиоактивностью технологических растворов и их сложным составом. Традиционные способы химического контроля процесса переработки ОЯТ основаны на пробоотборных методах и предполагают длительные и дорогостоящие процедуры, не позволяющие получить оперативную информацию о состоянии процесса. В данной работе впервые представлена потенциометрическая мультисенсорная система, пригодная для одновременного количественного определения содержания актинидов (урана, плутония, нептуния) и ряда других аналитов (циркония, молибдена и азотной кислоты) в пробах, полученных с пилотной экстракционной установки для переработки ОЯТ. Эти же пробы были проанализированы методом спектрофотометрии. Проведено сравнение аналитических характеристик обоих методов в случае использования многомерной градуировки. Несмотря на чрезвычайно сложную аналитическую задачу, оба простых метода обеспечивают характеристики, пригодные для их реального промышленного применения.

Sensors Actuators B 2023, 380, 133315, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133315>

Электроды сравнения являются неотъемлемой частью электроаналитических методов, однако их использование зачастую ограничивает возможности миниатюризации измерительной установки, что является важным требованием при работе с малыми объемами образцов в биомедицинских исследованиях. Это справедливо и для потенциометрических мультисенсорных систем ("электронных языков"), которые в настоящее время активно разрабатываются для многочисленных аналитических приложений. В работе предложен подход к потенциометрическим мультисенсорным измерениям, позволяющий исключить из схемы измерений электрод сравнения. Идея основана на использовании "перекрестных потенциалов" -

потенциалов сенсоров массива, измеренных относительно друг друга. В этом случае каждый сенсор по очереди становится псевдо-электродом сравнения, а общий протокол измерений остается таким же простым, как в прямой потенциометрии. Разница появляется лишь на этапе обработки данных, где применяются хеометрические алгоритмы. Реализуемость данной схемы продемонстрирована на примере анализа нескольких модельных смесей и реальных образцов мочи. Точность, достигаемая с помощью данной процедуры, как минимум такая же, как при классической схеме мультисенсорных измерений. В ряде случаев подход перекрестных потенциалов позволил получить точность в два раза выше.

Sensors Actuators B 2023, 393, 134269, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134269>

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

2. Разработан вольтамперометрический сенсор для определения аммиака в выдыхаемом воздухе, не чувствительный к парам воды. В основу сенсора положены углеродные печатные электроды, модифицированные солями тяжелых металлов, в частности меди(II) и персульфторполимерными мембранами. Чувствительность сенсора достигает 0.5 м.д. во влажном воздухе, что позволяет определять гипераммониемические состояния у больных циррозом печени и хронической почечной недостаточностью. В настоящее время уточняются метрологические характеристики сенсора и разрабатывается методика градуировки.

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

3. Разработан оригинальный планарный углеволоконный электрод (ПУВЭ), в котором впервые в качестве модификатора использован шунгит (Ш). Шунгит – это уникальный природный наноструктурированный композит, в состав которого входит углерод в виде агрегированных графеновых стопок, оксиды кремния, титана, алюминия, железа, магния, калия и др. Присутствующие в шунгите макро- и микроэлементы, биологически активные компоненты придают ему привлекательные антиоксидантные свойства, делают его биосовместимым и экологически безопасным материалом, отвечающим принципам зеленой химии. Особая супрамолекулярная структура шунгитового углерода представляет собой многослойное

глобулярно-кластерное образование с мезопорами во внутреннем объеме и определяет его специфические физические, химические, каталитические и адсорбционные свойства. В качестве эффективной электродной платформы для прочного закрепления шунгита был использован углеволоконный материал с нерегулярной 3D-архитектурой. ПУВЭ изготавливали с помощью простой и масштабируемой технологии горячего ламинирования, позволяющей получать дешевые гибкие электроды планарной конструкции. Сенсор Ш/ПУВЭ характеризовали методами сканирующей электронной микроскопии, электрохимической импедансной спектроскопии, циклической, дифференциально-импульсной и инверсионной вольтамперометрии. Ш/ПУВЭ продемонстрировал увеличение площади электроактивной поверхности в 2.5 раза и снижение сопротивления переноса электрона в 1.8 раза по сравнению с немодифицированным ПУВЭ. В оптимальных экспериментальных условиях с предварительным концентрированием при +0.2 В (отн. Ag/AgCl) в течение 180 с разработанный сенсор позволяет определять красный очаровательный АС в диапазонах 0.001 – 0.1 и 0.1–2 мкМ с крайне низким пределом обнаружения 0.36 нМ. Предложенный удобный и экономичный сенсор обладает сигналом с хорошей повторяемостью, стабильностью и устойчивостью к помехам. Мешающее влияние подсластителей и консервантов при определении красителя E129 не превышает 3.6 %. Практическое применение Ш/ПУВЭ было продемонстрировано в анализе напитков, леденцов и фармацевтических препаратов. Результаты определения с использованием разработанного сенсора соответствовали значениям, полученным с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Bukharinova M.A., Khamzina E.I., Stozhko N.Y., Tarasov A.V. Highly sensitive voltammetric determination of Allura Red (E129) food colourant on a planar carbon fiber sensor modified with shungite. Anal. Chim. Acta. 2023, 1272, 341481. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2023.341481>

Разработан вольтамперометрический сенсор на основе углеродной вугали, модифицированной графеновыми нанопластинами и фитосинтезированными наночастицами оксида кобальта Co_3O_4 , для определения тартразина (E102) и красного очаровательного АС (E129). Использование композитного наномодификатора способствовало увеличению и лучшему разделению токов окисления азокрасителей при совместном присутствии. Процесс окисления азокрасителей является необратимым, двухэлектронным и имеет смешанную природу. Для сенсора характерен низкий предел обнаружения (30 нМ для E102 и 27 нМ для E129, в инверсионном режиме 16 нМ и 3 нМ, соответственно). Диапазон определяемых концентраций красителей составил 0.1 - 15 мкМ. Сенсор был

успешно использован в анализе фруктовых желе и напитков. Достоинствами разработанного сенсора являются высокие метрологические и эксплуатационные характеристики, простота изготовления и низкая стоимость.

Бухаринова М.А., Хамзина Е.И., Колотыгина В.Ю., Стожко Н.Ю. Вольтамперометрический сенсор на основе углеродной вуали, модифицированной графеном и фитосинтезированными наночастицами оксида кобальта, для определения пищевых красителей тартразина (E102) и красного очаровательного (E129), Журнал аналитической химии. 2023. Т. 78. № 12. С. 1134–1143. <https://doi.org/10.31857/S0044450223120022>

Мочевая кислота – важный компонент молока, обладающий антиоксидантными свойствами и защищающий его от быстрой микробиологической порчи. Изучено изменение содержания мочевой кислоты при нежелательной порче пастеризованного и непастеризованного молока с помощью разработанного вольтамперометрического сенсора на основе углеродной вуали. Датчик позволяет оценивать содержание мочевой кислоты в широком диапазоне ее концентраций без влияния сложной матрицы исследуемой пробы на результат определения. Установлено, что содержание мочевой кислоты в пастеризованном молоке в несколько раз меньше, чем в непастеризованном. В процессе микробиологической порчи молока содержание мочевой кислоты в нем снижается на 40–100 %, что позволяет использовать это биологически активное соединение в качестве маркера. Разработанный сенсор обеспечивает высокую воспроизводимость ($S_r \leq 4.6\%$) и точность результатов, о чем свидетельствует степень восстановления, близкая к 100 %. Сенсор может быть использован для контроля качества и безопасности молока, используемого в технологических процессах производства молочной продукции.

Khamzina E., Bukharinova M., Stozhko N. Uric acid as a marker of milk microbiological spoilage, BIO Web of Conferences. 2023, 76, 02001. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20237602001>.

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

4. Для модификации электродов на стадии их изготовления в углеродную пасту, использованную для трафаретной печати рабочего электрода, предложено вводить суспензии каталитически синтезированных наночастиц берлинской лазури различных концентраций. Доказано, что новый способ производства сенсоров позволяет значительно (до 6 раз) улучшить

соотношение сигнал:шум. Предел обнаружения пероксида водорода составил 0.2 мкМ, чувствительность – 73 ± 4 мА/М·см². Кроме улучшения аналитических характеристик данный способ легче масштабируется для массового производства, поскольку сенсоры формируются уже на стадии печати трехэлектродных структур, исключая необходимость их отдельной последующей модификации. Аналитические характеристики сенсора могут быть улучшены путем дополнительной электрохимической или химической обработки. Так, обработка водно-органической смесью (вода-изопропанол) позволяет добиться предела обнаружения пероксида водорода 0.1 мкМ. На основе разработанных сенсоров на пероксид водорода были изготовлены биосенсоры для определения глюкозы и лактата. Пределы обнаружения составили 2 мкМ и 0.5 мкМ, соответственно. Чувствительность полученных биосенсоров была сопоставима с чувствительностью биосенсоров на основе электродов с поверхностной модификацией пленками берлинской лазури, а пределы обнаружения в 2–4 раза ниже. Полученные биосенсоры на глюкозу и лактат были апробированы в анализе биологических жидкостей. Измеренные значения показали хорошую корреляцию с паспортными данными образцов. Таким образом, сенсоры на пероксид водорода, полученные в результате объемной модификации электродов на стадии их печати, применимы для создания биосенсоров для клинической диагностики. Данный способ существенно облегчает масштабирование и удешевляет (био)сенсоры при массовом производстве. Кроме того, такие (био)сенсоры характеризуются повышенным соотношением сигнал:шум, позволяющим достигать более низких пределов обнаружения, что особенно важно, например, для неинвазивной диагностики.

Вохмянина Д.В., vokhmyaninadv@my.msu.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория электрохимии).

5. Деградация лекарственных веществ является существенной проблемой, поскольку снижает безопасность и эффективность фармацевтических препаратов, а также усложняет экологический мониторинг. Для анализа препаратов сульфацетамида, подвергшихся деградации под действием УФ-излучения, разработан массив потенциометрических перекрестно чувствительных ПД-сенсоров (ПД – потенциал Доннана). Мембраны сенсоров были изготовлены методом отливки из дисперсий перфторированного сульфированного полимера и углеродных нанотрубок, поверхность которых предварительно модифицировали карбоксильными, сульфокислотными группами или (3-аминопропил)триметоксисиланом.

Выявлены взаимосвязи между сорбционными, транспортными свойствами гибридных мембран и перекрестной чувствительностью ПД-сенсоров к ионам сульфацетамида (действующее вещество), сульфаниламида (продукт его деградации), натрия и гидроксония. Пределы обнаружения аналитов составили $(1.8-5.8)10^{-7}$ М. Относительные погрешности определения компонентов препарата, подвергшегося УФ-деградации, составили 2-3% при относительном стандартном отклонении 6-8%. Измерение выполняли без предварительного разделения родственных аналитов и коррекции рН. Подобранные условия регенерации и хранения мембран обеспечивали долговременную стабильность характеристик сенсоров. В качестве референтной разработана спектрофотометрическая методика совместного определения сульфацетамида и сульфаниламида в препаратах.

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

Разработана потенциометрическая мультисенсорная система для анализа комбинированных препаратов сульфаметоксазола и триметоприма. Перекрестно чувствительные ПД-сенсоры (ПД – потенциал Доннана) были изготовлены на основе перфторированных сульфированных полимерных мембран, модифицированных полианилином. Синтез полианилина осуществлялся в порах мембран методом окислительно-восстановительной полимеризации, при этом варьировали концентрацию растворов прекурсоров, порядок обработки ими мембраны и условия гидротермальной обработки полученных композиционных мембран. Это позволило регулировать содержание и распределение наночастиц допанта в мембране для обеспечения требуемых сорбционных и транспортных свойств. Пределы обнаружения сульфаметоксазола и триметоприма составили $1.4 \cdot 10^{-6}$ и $8.5 \cdot 10^{-8}$ М, а относительные погрешности их определения в комбинированном препарате – 4 и 5% при относительном стандартном отклонении 5 и 6%. Повторная оценка градуировочных характеристик мультисенсорной системы не показала статистически значимых различий после 1 года использования. Получено хорошее согласование результатов определения с помощью мультисенсорной системы и спектрофотометрического анализа тех же образцов по разработанной методике.

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

Для определения низкомолекулярных биомаркеров вирусных заболеваний (*N*-ацетил-*L*-метионин, *L*-карнитин и *L*-лизин) разработаны потенциометрические перекрестно чувствительные ПД-сенсоры (ПД – потенциал Доннана). Мембраны на основе перфторированных сульфированных полимеров с длинной и короткой боковой цепью были получены отливкой из дисперсий в *N*-метил-2-пирролидоне и смеси изопропилового спирта с водой. Показана возможность варьирования чувствительности сенсоров к ионам аминокислот и их производных посредством изменения микроструктуры мембран в зависимости от длины боковой цепи полимера, природы диспергирующей жидкости и условий формирования пленок. Относительная погрешность совместного определения ионов трех биомаркеров в растворах, имитирующих слюну человека, с помощью мультисенсорной системы составила 3-18%, а их группового определения с помощью отдельных сенсоров – 0.3-9%. Повторная градуировка сенсоров после длительного контакта с биологически активными средами показала высокую устойчивость мембран к осаждению биоматериала (fouling – фаулинг).

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

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

6. Разработан способ определения фенилкарбоновых кислот в водных растворах амперометрическими сенсорами на основе полимеров с молекулярными отпечатками. Установлено что диапазон определяемых концентраций 3-(4-гидроксифенил) молочной кислоты составляет от 0.02 мг/л до 0.0001 мг/л, предел обнаружения $4.5 \cdot 10^{-5}$ мг/л.

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

7. В рамках лабораторных экспериментов обоснована возможность применения биметаллического пакетного датчика в качестве устройства для моделирования питтинговой коррозии стальной арматуры в бетоне в присутствии хлоридов в модельных водных растворах. Получено удовлетворительное соответствие результатов потенциодинамических

измерений со значениями плотности тока на датчике: активно-пассивный переход реализуется в одинаковом интервале концентрации хлоридов $0.010 < c_{Cl} \leq 0.10$ М, плотности тока коррозии по методу поляризационного сопротивления и тока на датчике связаны линейной зависимостью. Дополнительно установлено уменьшение плотности тока на датчике при увеличении толщины слоя электролита над рабочей поверхностью при одной и той же концентрации хлоридов. В ходе полевых экспериментов в условиях морского побережья Кханьхоа (Вьетнам) также получена линейная зависимость между плотностью тока коррозии и тока на датчике, что обуславливает возможность пересчета одной величины в другую. При этом имеет место соответствие скоростей коррозии, оцененных электрохимическим и гравиметрическим методами. Результаты количественных измерений согласуются с данными качественных стандартизованных методов неразрушающего мониторинга (электрическое сопротивление бетона и потенциал полуячейки). Показано, что наиболее интенсивная коррозия реализуется в зоне брызг и при погружении на 1 м, что объяснено сочетанием достаточных количеств электролита и кислорода. Датчики сохранили работоспособность и целостность в результате полевых измерений в течение 9 месяцев во всех рассмотренных условиях экспозиции. Полученные результаты могут быть положены в основу создания системы непрерывного мониторинга коррозии стальной арматуры в бетоне на основе биметаллических пакетных датчиков с возможностью получения количественных показателей (скорости) и прогнозирования периода до наступления критического состояния.

Предложена конструкция биметаллического пакетного датчика для моделирования коррозии стальной арматуры в бетоне, вызванной гальваническими микропарами, в присутствии хлоридов. Проанализированы пары металлов низкоуглеродистая сталь/медь, низкоуглеродистая сталь/никель, низкоуглеродистая сталь/серебро. Наибольшая чувствительность получена для пары низкоуглеродистая сталь/серебро. Однако с учетом доступности материалов (стоимости), в качестве оптимального решения с перспективой массового изготовления датчиков, принята пара низкоуглеродистая сталь/медь. Изучено влияние толщины пластин металлов и диэлектрика в диапазоне от 0.1 до 5 мм на чувствительность датчика. Наибольшая чувствительность устройства достигается при толщине пластин металлов и диэлектрика 0.1 - 0.2 мм. Применение более тонких пластин (фольги) повышает риск замыкания устройства и его выхода из строя при подготовке к работе. Проведена апробация датчика, состоящего из 10 пар пластин, в водной вытяжке из бетона в присутствии хлоридов. Установлено значение пороговой концентрации

хлорид-ионов ≥ 0.1 М, при которой наблюдается активно-пассивный переход. При дальнейшем увеличении концентрации хлорид-ионов наблюдается возрастание плотности тока на датчике. Плотность тока на датчике, соответствующая пассивному состоянию, составляет 8.6 мкА/см^2 при толщине электролита над поверхностью 20 мм. При наибольшей изученной концентрации хлоридов 1.00 М, превышение плотности тока на датчике относительно пассивного состояния достигает 5.3 раз. Потенциал пластин датчика в состоянии измерения (замыкания через электролит) при увеличении концентрации хлоридов смещается в область более отрицательных значений. Полученные результаты согласуются с данными оценки скорости коррозии по методу поляризационного сопротивления. Биметаллический пакетный датчик может быть использован для создания систем мониторинга коррозии стальной арматуры в бетоне в присутствии хлорид-ионов.

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

8. Методами квантовой химии показана решающая роль поверхностной адсорбции гидразина (v) на безоксидных и оксидных Pd-электродах. Рассчитанные энергии адсорбции ионных форм гидразина (N_2H_4 , N_2H_5^+) на электродах, не содержащих оксиды, превосходили таковые для Pd-аналогов на основе оксидов. Эффективность электроокисления гидразина на безоксидных поверхностях является более высокой из-за более высокой концентрации его электроактивной формы на электроде, что подтверждает связь высокой чувствительности гальванических электродов на основе наночастиц Pd к гидразинам со стадией его адсорбции.

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

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

9. Разработаны немодифицированные и модифицированные планарные потенциометрические сенсоры для определения цефуроксима и цефотаксима в водных средах и фармацевтических препаратах. В качестве активных компонентов мембран использовали соединения тетрадециламмония (ТДА) с комплексными соединениями серебра (I) – $\beta\text{-lac}$ [$\text{Ag}(\beta\text{-lac})_2$], модификаторы -

магнитные наночастицы и хлорид цетилпиридиния. Определены основные электроаналитические и операционные характеристики исследуемых сенсоров в водных растворах антибиотиков. Сенсоры обеспечивают широкий диапазон определяемых содержаний антибиотиков $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$ (0.1) М, значения $c_{\min} = n \cdot 10^{-7}$ ($1 \cdot 10^{-6}$) М. Модификаторы стабилизируют электродный потенциал и осуществляют функцию медиатора электронного переноса, что приводит к улучшению электроаналитических характеристик сенсоров. Разработаны планарные печатные потенциометрические сенсоры, чувствительные к цефалоспориновому антибиотику четвертого поколения – цефепиму. Цефепим - амфотерный антибиотик с карбоксильной и аминотиазольной группами: существуют в виде катиона в сильноокислой среде, цвиттер-иона в слабоокислой и нейтральный, аниона в щелочной. Выявлены области кислотности получения катионных электродных функций для цефепима. В качестве электродноактивных компонентов использованы ассоциаты цефепим-тетрафенилборат; их оптимальные содержания для планарных сенсоров – 2-3%. Интервалы линейности электродных функций – $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$ М, угловые коэффициенты 50 ± 2 мВ/рС, время отклика 20 с для немодифицированных цефепим-селективных сенсоров. Показана роль модификатора наночастиц ZnO в улучшении электроаналитических свойств сенсоров. Наночастицы способствуют взаимодействию с антибиотиком благодаря своим электронным, химическим, физическим свойствам, а также большой площади поверхности. Введение в углеродсодержащие чернила бинарной смеси оксида цинка и хлорида цетилпиридиния приводит к улучшению электроаналитических свойств планарных сенсоров, чувствительных к цефепиму. Снижается предел обнаружения ($1 \cdot 10^{-6}$ М), увеличивается угловой коэффициент (58 ± 1 мВ/рС) и расширяется интервал линейности электродных функций ($1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$ М), время отклика – 17 с. Использование ПАВ в качестве со-модификатора электродной поверхности приводит к стабилизации дисперсии наночастиц. Показано применение модифицированных печатных сенсоров для определения цефепима в лекарственных средах, препаратах различных производителей, а также в модельных водных растворах с внесенными добавками антибиотиков.

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

10. Разработан новый химически модифицированный электрод на основе наностержней MnO_2 , диспергированных в поверхностно-активных веществах. Показано, что стабильная суспензия наноматериала достигается в случае использования катионного 0.10 мМ цетилпиридиний бромида. Модификация электрода обеспечивает 7.9-кратное увеличение электроактивной площади электрода и 72-кратное уменьшение сопротивления переносу заряда по сравнению со стеклоуглеродным электродом. Предложенный электрод был успешно применен в электроанализе синтетических красителей (тартразина, синего блестящего FCF и судана I). В условиях дифференциально-импульсной вольтамперометрии на фоне фосфатного буферного раствора с pH 7.0 электрод позволяет проводить одновременное определение тартразина и синего блестящего FCF. Диапазоны определяемых содержаний составляют 0.10-2.5 и 2.5 - 15 мкМ для тартразина и 0.25 - 2.5 и 2.5 - 15 мкМ для синего блестящего FCF с пределами обнаружения 43 и 41 нМ, соответственно. Судан I является запрещенным красителем для пищевой продукции и контроль его присутствия в ней является важной задачей. Электрод, модифицированный наностержнями MnO_2 , позволяет проводить определение красителя в среде фосфатного буферного раствора с pH 6.5 в диапазонах 0.050 - 2.5 и 2.5 - 25 мкМ с пределом обнаружения 13.5 нМ. Полученные аналитические характеристики превосходят описанные в литературе. Показана селективность отклика электрода на целевые аналиты в присутствии других пищевых красителей и типичных компонентов пищевых продуктов. Практическая применимость разработанных подходов показана на примере определения тартразина и синего блестящего FCF в безалкогольных напитках и судана I в пищевых продуктах (сушеная и копченая паприка и семга). Результаты сопоставлены с данными хроматографического определения.

Gimadutdinova L., Ziyatdinova G., Davletshin R. Selective voltammetric sensor for the simultaneous quantification of tartrazine and brilliant blue, Sensors, 2023, 23, № 3, 1094. – 19 p. <https://doi.org/10.3390/s23031094>.

Гимадудинова Л.Т., Зиятдинова Г.К. Вольтамперометрический способ определения судана I для контроля качества пищевых продуктов, Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2023, Т. 165, № 3, С. 374-392. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2023.3.374-392>.

Разработан стеклоуглеродный электрод, модифицированный многостенными углеродными нанотрубками (СУЭ/МУНТ), для определения танина в лекарственном растительном сырье. Модификация электродной поверхности обеспечивает увеличение электроактивной площади поверхности

и скорости переноса электрона по сравнению с некодифицированным электродом, что приводит к улучшению вольтамперометрического отклика танина. Электроокисление танина на СУЭ/МУНТ протекает необратимо, контролируется поверхностными процессами и включает перенос двух электронов и двух протонов на первой стадии. В дифференциально-импульсном режиме в среде буферного раствора Бриттона-Робинсона (рН 2.0) получен линейный динамический диапазон 0.10 - 7.5 мкМ с пределом обнаружения 0.038 мкМ. Метод применен в анализе настоев и отваров танин-содержащих лекарственных растений (дуба коре, ольхи соплодиях, кровохлебки корневищах и корнях, лапчатки и бадана корневищах) и сопоставлен со стандартным спектрофотометрическим методом.

Предложен вольтамперометрический сенсор для одновременного определения ароматических альдегидов (сиреневого альдегида и ванилина). Стеклоуглеродный электрод с послойной комбинацией МУНТ и электрополимеризованной *n*-аминобензойной кислоты (*n*-АБК) обеспечивает полное разрешение пиков окисления сиреневого альдегида и ванилина. Установлены оптимальные условия электрополимеризации *n*-АБК (100 мкМ мономера в буферном растворе Бриттона-Робинсона, рН 2.0, 20 циклов в электрохимическом окне от -0.5 до 2.0 В со скоростью сканирования потенциала 100 мВ/с). Электрод на основе поли(*n*-АБК) охарактеризован с помощью сканирующей электронной микроскопии, циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса. Установлено, что электроокисление сиреневого альдегида и ванилина – необратимый двухэлектронный процесс, контролируемый диффузией. В дифференциально-импульсном режиме сенсор позволяет определять ароматические альдегиды в диапазонах 0.075 - 7.5 и 7.5 - 100 мкМ сиреневого альдегида и 0.50 - 7.5 и 7.5 - 100 мкМ ванилина с пределами обнаружения 0.018 и 0.19 мкМ, соответственно. Показана селективность отклика сенсора в присутствии неорганических ионов, углеводов и других фенольных соединений, в частности, галловой и эллаговой кислот. Сенсор апробирован на образцах коньяков и бренди. Полученные результаты хорошо согласуются с данными высокоэффективной жидкостной хроматографии, что позволяет использовать разработанный сенсор для первичного скрининга фальсификации коньяков и бренди путем добавления ванилина для имитации органолептических свойств.

Ziyatdinova G., Antonova T., Davletshin R. Voltammetric sensor based on the poly(p-aminobenzoic acid) for the simultaneous quantification of aromatic

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

Биохимические методы

1. Предложен способ *in situ* генерации пероксида водорода «по требованию» из наночастиц ZnO_2 путем регулирования pH буферным раствором. Тем самым для катализа, осуществляемого ферментом пероксидазой, исключается необходимость добавления извне основного субстрата и становится возможным переход к безреагентным сенсорам. С использованием этого подхода разработаны оптические сенсоры на основе пероксидазы, хромогенных (3,3',5,5'-тетраметилбензидина и 2,2'-азино-бис(3-этилбензо-тиазолин-6-сульфоукислоты) и флуорогенного (о-фенилендиамина) субстратов-восстановителей и наночастиц ZnO_2 , включенных в матрицы природных полимеров для формирования чувствительного слоя. Возможности применения предложенных сенсорных систем продемонстрированы при определении активности пероксидазы в интервале 90-485 ед./мг, а также витаминов группы Р (эпикатехина, кверцетина) и витамина В1 (тиамина) на уровне микромолярных и наномолярных концентраций, соответственно.

Веселова И.А., д.х.н., irina.veselova@mail.ru; Шеховцова Т.Н., д.х.н., проф., tnshekh@yandex.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии).

2. Предложена универсальная безреагентная индикаторная система на основе композитной слоистой структуры оксид графена/ $Zn^{2+}/ZnPc(COO^-)_{16}$ для детектирования широкого круга биологически активных соединений различной природы. На примере 3,3',5,5'-тетраметилбензидина – субстрата, используемого во многих аналитических реакциях, показано, что разработанная сенсорная платформа проявляет фотокаталитическую активность, образуя синглетный кислород при воздействии света с длиной волны 600–700 нм на слой фталоцианина. Свет красного и ближнего инфракрасного диапазона характеризуется меньшими токсическими эффектами, что является преимуществом при работе с биообъектами, в том числе при проведении анализов *ex* и *in vivo*.

Предложен способ прямого воспроизводимого и высокочувствительного определения макромолекулярных соединений, таких как амилоид- β ($A\beta$) и его агрегаты. Агрегаты мономерных пептидов и амилоида- β , формирование которых индуцировано ионами Zn^{2+} и Cu^{2+} , исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии, вестерн-блоттинга и поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния. Показано, что плазмонная сенсорная система на основе хитозановой пленки и наночастиц серебра с использованием портативного рамановского спектрометра с лазером 532 нм надежно определяет количество агрегатов $A\beta$ с пределом обнаружения 1,5 нМ. Сенсорная структура, полученная методом лазерно-индуцированного осаждения (AgNP/LID), обеспечивает высокую чувствительность определения агрегатов $A\beta$ при концентрациях до 15 пМ в пересчете на пептидный мономер. Таким образом, AgNP/LID в сочетании с лазером с длиной волны 633 нм позволяет проводить фундаментальные исследования агрегации β -амилоида и образования бляшек: получать информацию об условиях, кинетике, стабильности, конформации и других параметрах, характеризующих этот процесс. В то же время плазмонную композитную поверхность на основе хитозана и наночастиц серебра можно применять для анализа биологических образцов «на месте оказания медицинской помощи».

Eremina O.E., Yarenkov N.R., Bikbaeva G.I., Kapitanova O.O., Samodelova M.V., Shekhovtsova T.N., Kolesnikov I.E., Syuy A.V., Arsenin A.V., Volkov V.S., Tselikov G.I., Novikov S.M., Manshina A.A., Veselova I.A. Silver nanoparticle-based sensors for sensitive detection of amyloid- β aggregates in biological fluids. Talanta, 2024, 266 (1), 124970.

Ранее нами было показано, что связывание катехоламинов в окрашенный тройной комплекс с Cu^{2+} и 4-аминоантипирином (4-ААП) приводит к снижению предела обнаружения указанных аналитов по сравнению с первичными катехоламинами – до уровня нМ. Однако скорость реакции комплексообразования аналита с Cu^{2+} и 4-ААП невысока для диагностических целей; удовлетворительный аналитический сигнал накапливался лишь примерно через 30 мин. Установлено, что хитозановые пористые структуры (губки), связанные с одним из компонентов индикаторной системы, увеличивают скорости реакций для определения различных аналитов. Например, для комплексообразования дофамина с Cu^{2+} и 4-ААП скорость реакции увеличивается примерно в 30 раз. Плотное декорирование хитозановых губок наночастицами серебра позволяет получать

перспективные трехмерные плазмонные структуры и снижать пределы обнаружения аналитов.

Веселова И.А., д.х.н., irina.veselova@mail.ru; Капитанова О.О., к.х.н., olesya.kapitanova@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии).

3. Продолжено изучение возможностей использования в анализе экстракта огурца (*Cucumis sativus*) в качестве источника аскорбатоксидазы. Выбраны условия совместного цветометрического определения 0.1–1 мМ аскорбиновой и галловой кислот с использованием бумажных микрофлюидных систем. Выбраны условия получения золь-гель пленок, допированных пероксидазой из корней хрена, тирозиназой из гриба и неочищенным экстрактом банана (ВЕ). Изучение кинетики ферментативных реакций показало большую степень сохранения активности при допировании золь-гель пленок на основе тетраэтоксисилана и фенилтриэтоксисилана по сравнению с пленками на основе глицерата кремния. Пленки обладают высокой стабильностью и могут храниться без потери активности 2 месяца при +4 °С либо 2 недели при +25 °С. Константа Михаэлиса для кофейной кислоты при использовании пленок на основе тетраэтоксисилана и фенилтриэтоксисилана, допированных ВЕ, практически не отличается от константы Михаэлиса для неиммобилизованного экстракта. Разработаны методики спектрофотометрического определения 0.2–3.5 мМ пероксида, 0.5–10.0 мМ кофейной кислоты. Пленки, допированные ВЕ, были использованы для определения общего содержания полифенолов в кофе в эквивалентах кофейной кислоты. Результаты анализа хорошо согласуются с данными независимого метода определения.

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

4. Разработан поляризационный флуоресцентный метод иммуноанализа (ПФИА) для выявления остаточных количеств антибактериального препарата сульфатаизола из класса сульфаниламидов, применяемого для профилактики и лечения инфекционных заболеваний пчел. Определены условия проведения ПФИА, обеспечивающие хорошие аналитические характеристики. Продолжительность ПФИА составляла 5 мин, предел обнаружения – 3 нг/мл. Показана высокая селективность ПФИА по отношению к сульфатаизолу;

коэффициенты перекрестного реагирования для других сульфаниламидов не превышали 3%. Подтверждена эффективность обнаружения сульфатиазола разработанным ПФИА в пробах мёда, для которых выбрана оптимальная методика пробоподготовки. Полученные результаты демонстрируют возможности использования разработанного метода для быстрого и чувствительного контроля качества и безопасности мёда.

Нестеренко И.С., Гендриксон О.Д., Смирнова Н.И., Еремин С.А., Сотников Д.В. Разработка поляризационного флуоресцентного иммуноанализа сульфатиазола и его применение для тестирования мёда. Прикладная биохимия и микробиология, 2023, 59 (1), 96-102.

Разработан метод ПФИА для определения дибутилфталата (ДБФ) – пластификатора, используемого в производстве полимерных материалов, но негативно влияющего на здоровье человека. Получены и охарактеризованы конъюгаты ДБФ с производными флуоресцеина: 5-аминометилфлуоресцеином (АМФ) и дихлортриазиниламинофлуоресцеином (ДТАФ). Показаны преимущества использования конъюгата ДБФ-АМФ. Изучена кинетика его связывания с моноклональными антителами. Установлены оптимальные условия проведения ПФИА и получена градуировочная зависимость для определения ДБФ. Наблюдаемые значения IC₅₀ (концентрация ДБФ, при которой происходит 50%-ное снижение поляризации флуоресценции, 40 нг/мл) и предел обнаружения (7,5 нг/мл) улучшены в 45 раз по сравнению с ранее описанным методом ПФИА с использованием поликлональных антител. Процент обнаружения ДБФ в воде колебался от 85 до 110%. С помощью разработанного метода протестированы пробы воды Онежского озера; показана хорошая корреляция между результатами определения ДБФ методами ПФИА и ГХ-МС.

Mukhametova L.I., Karimova M.R., Zharikova O.G., Pirogov A.V., Levkina V.V., Chichkanova E.S., Liu L., Xu C., Eremin S.A. Detection of dibutyl phthalate in surface water by fluorescence polarization immunoassay. Biosensors, 2023, 13 (12), 1005.

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

5. Биоломинесцентная тест-система на основе живых клеток *E. coli*, продуцирующих термостабильную люциферазу светляков *Luciola mingrellica*, использована для изучения механизма действия и эффективности антибактериальных агентов разных классов – аминогликозидов на примере

гентамицина и антибактериального агента диоксидина. Изучена кинетика изменения концентрации АТФ и люциферазы внутри и вне клеток, позволившая оценить изменение жизнеспособности клетки, степень повреждения клеточной мембраны и влияние на АТФ-зависимые процессы. Показано, что в присутствии диоксидина снижение жизнеспособности клетки и ее гибель ($ATP_{in} = 0$ уже через 180 мин инкубации при 37 °С) происходит в основном из-за увеличения проницаемости клеточной мембраны. Гентамицин оказывает на мембрану незначительное повреждающее действие и клетка сохраняет жизнеспособность несколько часов, о чем свидетельствует высокий уровень остаточного АТФ внутри клетки.

БиOLUMИнесцентные тест-системы на основе живых клеток *E.coli* эффективны для изучения цитотоксичности, механизмов клеточной гибели и метаболической активности клеток в условиях клеточного стресса физической и химической природы. Разработанный кинетический метод определения двух индикаторов люциферин-люциферазной системы светляков (АТФ и рекомбинантной термостабильной люциферазы) на начальном этапе взаимодействия эффекторов с клеткой позволяет изучать динамику внутриклеточных процессов при повышенных температурах. БиOLUMИнесцентный метод существенно сокращает время анализа – до 3-4 ч – и позволяет оценить основные параметры эффективности агентов: изменение жизнеспособности и способности к делению клеток, выявить резистентность, механизм клеточной гибели. Разработанный метод весьма перспективен для быстрой оценки эффективности действия новых лекарственных средств, в том числе антибиотиков и их композиций, при создании новых лекарственных форм, при проведении скрининга новых антибактериальных агентов.

Lomakina G.Y., Ugarova N.N. Luciola mingrelica firefly luciferase as a marker in bioluminescent immunoassays. Biophysical Reviews, 2023, 15, 955-962.

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

6. Сконструирован проточный микрочип для определения микроРНК-141. Для повышения чувствительности применена трехстадийная изотермическая каскадная амплификация аналитического сигнала. Продукты амплификации отделяли от непрореагировавших компонентов реакционной смеси с помощью электрофореза. Предел обнаружения микроРНК-141 с

помощью данного высокоспецифичного биосенсора составил 91 аМ. Результаты определения микроРНК-141 в культивируемых раковых клетках 22Rv1, MCF-7 и HeLa продемонстрировали практическую значимость разработанного биосенсора.

Yang X., Zhao J., Hou L., Sakharov I.Yu., Tian J., Zhao S. A microchip electrophoresis-assisted triple-cycle cascade chemiluminescence signal amplification strategy for the ultrasensitive detection of microRNA-141 in cells, Talanta, 2023, 253, 125525.

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

7. Предложен способ экспрессного иммунохроматографического выявления низкомолекулярных соединений, основанный на модульной комплектации тест-систем – сочетании универсальной тест-полоски и сменных растворов иммунореагентов требуемой специфичности. В ходе предварительной инкубации содержащиеся в пробе молекулы выявляемого соединения (антигена) конкурируют с препаратом биотинилированного антигена за связывание с антителами, иммобилизованными на наночастицах золота. Нанесение на тест-полоску реакционной смеси, ее движение под действием капиллярных сил и связывание с иммобилизованными реагентами приводят к формированию детектируемых комплексов с участием стрептавидина (с высокой аффинностью связывающего биотин), антивидовых антител и иммуноглобулин-связывающего стрептококкового белка G. Интенсивность окрашенной зоны на тест-полоске определяется количеством наночастиц золота и находится в обратной зависимости от концентрации антигена в пробе. Данный способ применен для обнаружения антибиотика неомицина в мёде. Визуальный и инструментальный пределы обнаружения составили 0,3 и 0,014 мкг/г, соответственно, а степень выявления неомицина в пробах варьировала от 85% до 113%. Универсальность подхода подтверждена его применением для выявления другого антибиотика – стрептомицина. Модульный принцип исключает необходимость выбора условий иммобилизации реагентов для каждого варианта тест-системы и позволяет оперативно интегрировать в тестирование реагенты для контроля новых соединений.

Barshevskaya L.V., Sotnikov D.V., Zherdev A.V., Dzantiev B.B. Modular set of reagents in lateral flow immunoassay: Application for antibiotic neomycin detection in honey. Biosensors, 2023, 13 (5), 498.

Разработана микропланшетная аналитическая система для обнаружения ионов сурьмы (Sb^{3+}), основанная на использовании олигонуклеотидного рецептора – аптамера. На поверхности лунок полистирольного микропланшета иммобилизуется комплекс биотинилированных комплементарных олигоадениновых и олиготимидиновых цепочек, способный связывать конъюгат стрептавидин-пероксидаза с последующей трансформацией пероксидазой хромогенного субстрата – 3,3',5,5'-тетраметилбензидина. Ионы сурьмы, взаимодействуя с олигоаденином, вызывают диссоциацию комплементарного комплекса, приводящую к снижению количества связанной ферментной метки. Этот эффект позволяет обнаруживать Sb^{3+} в концентрациях от 42 нг/мл в интервале концентраций от 0,09 до 2,3 мкг/мл. Установлено, что ионы Ag^+ нарушают структуру комплементарного комплекса, способствуя более эффективному связыванию Sb^{3+} . В результате достигается предел обнаружения Sb^{3+} 1,9 нг/мл, диапазон определяемых концентраций составляет 8 -135 нг/мл. Степень выявления Sb^{3+} в пробах питьевой и родниковой воды – 109,0–126,2% и 99,6–106,1%, соответственно.

Komova N.S., Serebrennikova K.V., Berlina A.N., Zherdev A.V., Dzantiev B.B. Sensitive silver-enhanced microplate apta-enzyme assay of Sb^{3+} ions in drinking and natural water. Molecules. 2023, 28 (19), 6973.

Эффект Фёрстеровского резонансного переноса энергии применен в разработанном аптасенсоре для обнаружения афлатоксина В1 (AFB1). Специфичный к AFB1 аптамер, меченный флуоресцеином, формирует комплекс с коротким комплементарным олигонуклеотидом, меченным низкомолекулярным тушителем RTQ1. Связывание AFB1 аптамером индуцирует диссоциацию комплементарного комплекса и высвобождение тушителя. В результате регистрируемая флуоресценция находится в прямой зависимости от содержания AFB1 в пробе. Предел обнаружения AFB1 составил 0,2 нг/мл, диапазон определяемых концентраций – 2,5–208,3 нг/мл. Продолжительность тестирования – 30 мин. Разработанный аптасенсор применен для характеристики проб белого вина и кукурузной муки; степень выявления AFB1 варьировала от 76,7% до 91,9% и от 84,0% до 86,5% соответственно.

Serebrennikova K.V., Samokhvalov A.V., Zherdev A.V., Dzantiev B.B. A fluorescence resonance energy transfer aptasensor for aflatoxin B1 based on ligand-induced ssDNA displacement. Molecules, 2023, 28 (23), 7889.

С целью расширения возможностей применения поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния (SERS) для высокочувствительного

определения различных соединений рассмотрены варианты гибких субстратов (подложек) на основе целлюлозного волокна, модифицированного различными вариантами серебряных нанопризм и золотых наностержней. Субстраты протестированы с использованием 4-меркаптобензойной кислоты (4-МВА) в качестве Рамановского зонда. В качестве наиболее эффективного выбран субстрат, формируемый реакцией серебряного зеркала *in situ* на поверхности целлюлозного волокна и последующим декорированием посредством *in situ* синтеза наноструктур серебра с развитой поверхностью. Предложенный гибкий субстрат применен для определения пестицида малатиона. Предел обнаружения малатиона составил 0,15 мкг/мл, что соответствует требованиям к его предельно допустимому содержанию в пищевых продуктах.

Serebrennikova K.V., Komova N.S., Aybush A.V., Zherdev A.V., Dzantiev B.B. Flexible substrate of cellulose fiber/structured plasmonic silver nanoparticles applied for label-free SERS detection of malathion. Materials. 2023, 16 (4), 1475.

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

8. Разработан способ определения протеазной активности трипсина, основанный на электрохимическом окислении остатков тирозина модельных пептидов в качестве электроактивных меток. Биосенсоры для определения гидролитической активности, специфичности и поиска ингибиторов, основанные на данном подходе, перспективны для исследования новых и модифицированных ферментов, оптимизации биотехнологических процессов, а также для развития методов протеомного анализа с использованием специфических протеаз. Электрохимические системы, в которых субстрат иммобилизуется на поверхности электрода, нашли применение не только для определения активности протеаз, но и для определения других ферментов, таких как цитохромы P450.

Filippova T.A., Masamrekh R.A., Shumyantseva V.V., Latsis I.A., Farafonova T.E., Ilina I.Y., Kanashenko S.L., Moshkovskii S.A., Kuzikov A.V. Electrochemical biosensor for trypsin activity assay based on cleavage of immobilized tyrosine-containing peptide. Talanta, 2023, 257, 124341.

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

9. Разработан аптасенсор на белок, связывающий жирные кислоты (БСЖК), - биомаркер инфарктных состояний, с использованием стеклоуглеродного электрода, модифицированного полиэлектролитными комплексами на основе макроциклических дендримеров на платформе ПАМАМ второго поколения. Сборку поверхностного слоя и включение в него специфичного к БСЖК аптамера контролировали с помощью спектроскопии электрохимического импеданса и сканирующей электронной микроскопии. Взаимодействие аптамер – белок регистрировали изменением сигнала метиленового зеленого как редокс-маркера процесса, измеряемого в режиме постоянноточковой вольтамперометрии, и ферроцианид-иона – при измерениях в режиме спектроскопии электрохимического импеданса. Показано влияние конфигурации макроцикла на эффективность сорбционного удерживания аптамера и чувствительность определения БСЖК в стандартном растворе и искусственном образце плазмы крови. Избирательность определения БСЖК подтверждена сравнением с результатами определения гемоглобина и ряда сывороточных белков. Предел обнаружения БСЖК в оптимальных условиях составил 75 нг/мл. При традиционной иммобилизации аптамера с помощью карбодиимидного связывания снижались селективность отклика и чувствительность определения: предел обнаружения – 225 нг/мл. *Совместные исследования с Институтом биофизики СО РАН (Красноярск).*

Исследовано электрохимическое поведение комбинированных медиаторных систем на основе частично окисленных пиллар[5]аренов с одним – тремя бензозиноновыми фрагментами в присутствии ферроцена и ферроценкарбоновой кислоты. Установлено синергетическое действие указанных систем при их нанесении в состав углеродной черни или в растворе при окислении пероксида водорода и низкомолекулярных антиоксидантов. На основе смешанных медиаторов предложены методы вольтамперометрического определения указанных аналитов в субмикромольном интервале их концентраций.

Исследованы условия получения электрополимеризованных покрытий на основе смесей фенотиазинов, содержащих противоположно заряженные группы в заместителях гетероциклического ядра молекул. Показано, что сочетание дикарбоксилированных и диамированных фениламинофенотиазинов повышает регистрируемые токи при полимеризации в режиме многократного циклирования потенциала, а также выход электроактивного продукта. Определена морфология получаемых пленок и зависимость характеристик электронного обмена от их состава и

условий получения. Построена математическая модель, учитывающая нелинейную зависимость сигналов – токов и потенциалов пиков продуктов полимеризации – от соотношения концентраций мономеров. Установлена возможность влияния путем изменения параметров электролиза и состава реакционной среды на электрохимические характеристики получаемых покрытий, количество полимера и его способность к электростатической аккумуляции ДНК. Определены характеристики композитных покрытий полифенотиазинов и ДНК в зависимости от источника биополимера, его повреждения под действием физических и химических факторов и присутствия низкомолекулярных соединений, специфически связывающихся с ДНК.

Разработаны твердоконтактные потенциометрические сенсоры для определения аскорбиновой кислоты на основе печатных графитовых электродов, модифицированных углеродной чернью и частично окисленными пиллар[5]аренами. Установлена зависимость характеристик сенсоров в зависимости от состава и способа получения поверхностного слоя. Оценена селективность определения в интервале концентраций аскорбиновой кислоты от 10 мМ до 10 мкМ, в том числе в присутствии дофамина, гидрохинона и лизина. Сенсор прошел апробацию при определении аскорбиновой кислоты в мультивитаминовых препаратах.

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

10. Разработаны химически модифицированные электроды (ХМЭ) с каталитическим откликом для вольтамперометрического и проточно-инжекционного амперометрического определения различных органических соединений. Установлено, что бинарная система золото-висмут, электроосажденная на поверхности стеклоуглеродного электрода, каталитически активна при электроокислении фенилэфрина, парацетамола и кофеина, что проявляется в увеличении токов пиков и уменьшении перенапряжения окисления органических соединений. Модифицированный бинарным электролитическим осадком золото-висмут электрод использовали для одновременного определения фенилэфрина, парацетамола и кофеина методом циклической вольтамперометрии. Градуировочный график линейен в диапазоне от 5×10^{-6} до 5×10^{-3} М. Разработанный способ апробирован при анализе комбинированных лекарственных препаратов.

Предложен амперометрический сенсор на глюкозу на основе планарного электрода, модифицированного бинарной системой золото-кобальт. В режиме последовательного инъекционного анализа сенсор позволяет проводить определение от 0,05 нМ до 50 мМ глюкозы, в том числе в слюне для диагностики ряда заболеваний.

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

11. Разработаны ДНК-сенсоры на основе печатных графитовых электродов, модифицированных фенотиазиновыми красителями (Азур С, тионин), электрополимеризованных из глубоких эвтектических растворителей. Конструкция электродов и ячейки позволяют проводить электрополимеризацию и последующее измерение сигнала из 100 мкл раствора (одной капли). Электроды предварительно модифицировали углеродными наноматериалами. Установлены условия получения устойчивых суспензий углеродной черни, углеродных нанотрубок и оксида графена в релине и глубоком эвтектическом растворителе на основе лимонной кислоты и глюкозы, содержащем мономеры красителей, а также оптимальные условия электросинтеза полимеров в режиме многократного сканирования потенциала. Определены особенности электрополимеризации и характеристик получаемых покрытий по сравнению с продуктами полимеризации из водных буферных растворов. В качестве биорецептора на поверхность полимерной пленки иммобилизовали ДНК из различных источников. Показана возможность регистрации термического и окислительного повреждения ДНК, а также определения интеркаляторов ДНК – антрациклиновых лекарственных препаратов: валрубицин 3 – 1000 мкМ, эпирубицин 1 – 100 мкМ. ДНК-сенсоры прошли апробацию при определении антрациклиновых препаратов в синтетической плазме крови, урине и лекарственных препаратах. Выявлено минимальное влияние на сигнал стабилизаторов лекарственных форм (маннит, манноза) и природных компонентов биологических жидкостей. ДНК-сенсоры могут найти применение в исследовании фармакокинетики противораковых препаратов, скрининге новых лекарств – интеркаляторов ДНК - и оценке индивидуальных доз препаратов при химиотерапии.

Порфирьева А.В..х.н. porfireva-a@inbox.ru (Казанский (Приволжский) федеральный университет, кафедра аналитической химии).

12. Предложены новые электрохимические иммуносенсоры (амперометрические и импедиметрические), основанные на формировании поверхностного слоя путем модификации печатных графитовых электродов перспективными гибридными материалами (сочетания углеродных нанотрубок, фуллерена, оксида графена и восстановленного оксида графена с гексарениевыми халькогенидными кластерами - $(K_4[Re_6S_8](OH)_6) \cdot 8H_2O$ (Re₆1) и $K_4[Re_6S_8](CN)_6 \cdot 8H_2O$ (Re₆2), наноалмазами) и иммобилизованными антителами против трициклических антидепрессантов.

Скрининг более 200 комбинаций гибридных материалов на основе углеродных наноматериалов с гексарениевыми халькогенидными кластерами позволил выбрать сочетания, обеспечивающие наилучшие аналитические характеристики иммуносенсоров. Наиболее широкий диапазон определяемых концентраций трициклических антидепрессантов 0,1 нМ – 10 мкМ и низкую нижнюю границу определяемых содержаний на уровне (40-50) фМ продемонстрировали амперометрические иммуносенсоры на основе оксида графена в полиэфирополиоле и цианидных гексарениевых кластеров (Re₆2), фуллерена в полиэфирополиоле и гидроксильных кластеров рения (Re₆1). Улучшенные аналитические характеристики продемонстрировали импедиметрические иммуносенсоры на основе углеродных нанотрубок в полиэфирополиоле и гидроксильных кластеров рения (Re₆1) и восстановленного оксида в полиэфирополиоле и цианидных гексарениевых кластеров (Re₆2).

Показана принципиальная возможность использования разработанных подходов и приемов, связанных с применением новых гибридных материалов как модификаторов иммуносенсоров для определения лекарственных средств, относящихся и к другим фармакологическим группам: нестероидные противовоспалительные средства – диклофенак и его производные.

Предложен способ поляризационного флуоресцентного иммунохимического определения трициклических антидепрессантов с применением нового трейсера на основе нековалентно амитриптилин-модифицированных силикатных рутениевых наночастиц. Наибольшую чувствительность проявляет трейсер с содержанием амитриптилина на уровне 14 фМ. Определение амитриптилина с помощью данного трейсера возможно в интервале концентраций от 0,1 нМ до 10 мкМ.

Разработаны и апробированы методики высокочувствительного и селективного определения трициклических антидепрессантов (амитриптилин,

дезипрамин, имипрамин) в фармацевтических препаратах и медико-биологических объектах (урина, грудное молоко) при минимальной пробоподготовке, в том числе в присутствии других лекарственных веществ, с относительным стандартным отклонением не более 0.07.

Ненадлежащая утилизация фармацевтической продукции является в настоящее время одной из причин загрязнения поверхностных вод, так как полностью удалить и нейтрализовать лекарственные вещества невозможно. Показана возможность применения разработанных иммуносенсоров для мониторинга содержания трициклических антидепрессантов (в пересчете на amitriptilin) и диклофенака в водных объектах (речная и озерная воды) для оценки влияния на биоту при концентрациях порядка п нМ.

Медянцева Э.П., д.х.н., профессор, emedyant@gmail.com (Казанский (Приволжский) федеральный университет, кафедра аналитической химии).

13. Разработан иммунохроматографический тест для определения N-концевого фрагмента мозгового натрийуретического пропептида В-типа (NT-proBNP). NT-proBNP широко используется в качестве биомаркера для диагностики сердечной недостаточности и других сердечных дисфункций, отличия пациентов с разными видами патологии, а также для оценки риска. В качестве меток для иммуноанализа использовали обладающие высоким квантовым выходом флуоресценции, 51%, квантовые точки (КвТ) состава CdSe/CdS, покрытые оболочкой диоксида кремния. Поверхность КвТ модифицировали карбоксильными или эпоксидными группами. Оптимизировали подходы к конъюгированию силанизированных КвТ с антителами, специфичными к аминокислотным остаткам 61-76 в NT-proBNP. На тестовую линию в качестве связывающего антигена наносили proBNP (молекулу-предшественник выявляемого фрагмента), контрольная линия содержала кроличьи антимышьи иммуноглобулины. Все характеристики иммунохроматографической полоски, включая тип мембраны, блокирующий буфер и состав конъюгата КвТ-антитело, были оптимизированы для снижения неспецифического взаимодействия. При выявлении NT-proBNP в плазме крови человека оптимальное разведение проб определено как 10-кратное. В выбранных условиях уровень отсекаемого соответствовал концентрации NT-proBNP в биопробах, равной 0,5 нг/мл.

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

14. Разработана методика синтеза высокоселективного сорбента на основе импринтированного белка (ИБ) – глюкооксидазы (ГО) – и коммерчески доступных микрочастиц SiO₂ для сорбции микотоксина зеараленона, продуцируемого грибами рода *Fusarium*. Впервые предложено использование 3D флуоресцентной спектроскопии для контроля очистки ИБ. Оценена возможность замены зеараленона в качестве молекулы шаблона на структурные аналоги с меньшей токсичностью. Определены аналитические характеристики определения зеараленона с использованием импринтированной ГО в качестве рецепторного элемента в иммуноферментном анализе: предел обнаружения – 5 нг/мл, линейный диапазон определяемых концентраций – 11–112 нг/мл. Показаны высокие сорбционные характеристики синтезированного сорбента на основе ИБ (сорбционная емкость – 7.6 мкг/мг сорбента, импринтинг фактор – 2.5).

Пиденко П.С., Пресняков К.Ю., Дрозд Д.Д., Бурмистрова Н.А. Селективные сорбенты на основе импринтированной глюкооксидазы./ Журнал аналитической химии, 2023, 78 (9), 807-812.

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

15. Разработаны новые виды электрохимических микробных биосенсоров для оценки биохимических особенностей различных культур микробиоорганизмов. Для иммобилизации биокатализатора использовали включение бактериальных клеток в проводящие гели различного состава и сорбцию микроорганизмов на твердом носителе. Предложен новый композит на основе ПЭДОТ:ПСС, БСА и Нафиона для эффективной иммобилизации уксуснокислых бактерий на графитовых электродах в составе биосенсора и биотопливного элемента. Изучен процесс транспорта заряда от биокомпонента на электрод и вычислены значения констант гетерогенного переноса заряда для разработанной композиции в присутствии двух типов медиаторов; Предложен новый композиционный материал, содержащий бактериальную целлюлозу, ПЭДОТ:ПСС, графен и ТРГ, для иммобилизации уксуснокислых бактерий *Gluconobacter oxydans* в составе микробного биосенсора. Показана возможность микробного восстановления оксида графена штаммами уксуснокислых бактерий *Gluconobacter oxydans*. Получены трехмерные графеновые электроды на каркасе из никелевой пены, зарегистрированы электрохимические сигналы от микробных клеток, иммобилизованных на таких структурах. Показано наличие конститутивных систем транспорта субстрата и его начального метаболизма в клетках

Rhodococcus wratislaviensis ВКМ Ac-2782 и *Pseudomonas monteilii* и отсутствие фермента, инициирующего начальный метаболизм, в клетках *Rhodococcus koreensis_DNP505^T*; Изучены параметры модели микробного сенсора на основе кислородного электрода для определения фунгицида карбендазима.

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

16. Охарактеризованы возможности применения различных препаратов углеродных квантовых точек в качестве флуоресцентных меток в поляризационном флуоресцентном иммуноанализе. Изучены условия получения углеродных квантовых точек с амидными, силановыми, тиоловыми и гидроксильными группами путем гидротермального, микроволнового и твердофазного синтеза. Оценены их оптические свойства и размеры.

Разработана методика определения канамицина и гентамицина в молочной продукции методом поляризационного флуоресцентного иммуноанализа с применением трэйсеров на основе углеродных квантовых точек. Методика определения аминогликозидных антибиотиков апробирована при анализе молока с жирностью 2,5 и 3,2 %.

Ларина М.Ю., Фарафонова О.В., Еремин С.А., Ермолаева Т.Н. Применение углеродных квантовых точек для определения аминогликозидных антибиотиков методом поляризационного флуоресцентного иммуноанализа. Журнал аналитической химии. 2023, 78 (1), 34–42.

Продолжены исследования по применению нанокompозитов на основе многостенных углеродных нанотрубок, наночастиц магнетита и иммунореагентов для формирования распознающего слоя пьезоэлектрического иммуносенсора для определения антибиотиков и аристорохиевой кислоты.

Бизина Е. В., Фарафонова О. В., Золотарева Н.И., Гражулене С. С., Ермолаева Т. Н. Применение магнитных углеродных нанокompозитов при формировании распознающего слоя пьезоэлектрического иммуносенсора для определения пенициллина G. ЖАХ. 2023, том 78, № 4 С. 354-364;

Бизина Е.В., Полосина А.А., Фарафонова О.В., Еремин С.А., Ермолаева Т.Н. Определение аристорохиевой кислоты с помощью пьезоэлектрического иммуносенсора на основе магнитных углеродных нанокompозитов. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т.89. №8. С. 23-30.)

Разработан пьезоэлектрический иммуносенсор на основе углеродного магнитного нанокompозита для определения колхицина в конкурентном формате иммуноанализа в БАД на основе растительного сырья «Турбослим» и «Пендантак Вати». В «Пендантак Вати» обнаружено содержание колхицина на уровне 0,011 мг/кг, что не превышает допустимую концентрацию данного алкалоида.

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

Элементный анализ органических соединений

1. С хорошей точностью выполнен элементный анализ жидких триметилсилиловых эфиров кислот 3-х валентного фосфора, синтезированных с высоким выходом по новой методике, разработанной в ИНЭОС РАН. Определение четырех элементов (С, Н, Р, Si) проводили из одной навески методом экспресс-гравиметрии с использованием добавок PbO и дробленого кварца.

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

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

Были собраны в период цветения два вида растений *Thymus L.*, произрастающих в различных климатических условиях на разных типах почв: *Thymus serpyllum L.* – в монгольской степи – и *Thymus baicalensis Serg. L.* – на побережье озера Байкал в России. Двадцать четыре элемента, включая Si, в почвах, корнях, стеблях, листьях и цветах были одновременно определены методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом, который не

включает озоление или кислотное разложение образцов растений. Средние значения RSD составили 10-20%. Прослеживаемость результатов оценивалась на основе данных для сертифицированных стандартных образцов Tr-1 (Россия) и GSV-4 (Китай), полученные с помощью АЭС-ИСП и МС-ИСП. Впервые описаны 24 элементных профиля двух видов дикорастущего *Thymus L.* в последовательности “почва–корни–стебли–листья–цветы”. Максимальное накопление Si в надземных органах растений указывает на необходимость этого элемента в жизненном цикле растения, приобретенную в ходе эволюции. Поведение Zr в надземных органах растений аналогично поведению Fe, Ca, Mg, Cr, Co и Ni: чем выше содержание элемента в почве, тем больше его накапливается в надземных органах растений (листьях и цветах). Pb, Ga и Be токсичны для исследованных растений.

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

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

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

Другие методы определения

1. Методом оптической микрометрии (МОМ) определено общее содержание глюкозы и фруктозы в образцах натурального меда. В качестве чувствительного элемента выбрали сферические гранулы сшитого поливинилового спирта, импрегнированные 0,05 М раствором тетрабората натрия. Показано, что образование хелатных эфиров бора с полимером и углеводами зависит от рН, и диапазон рН 8,5-10,0 является наиболее подходящим для определения общего содержания восстанавливающих углеводов (поскольку в данных условиях глюкоза и фруктоза неразличимы). Импрегнированный поливиниловый спирт нечувствителен к сахарозе в

растворе из-за отсутствия в нем цис-диольных фрагментов. Возможности подхода показаны на примере анализа образцов натурального меда (липового, гречишного, падевого и др.). Относительное стандартное отклонение в случае метода оптической микрометрии составляет менее 6%; результаты совпадают с полученными методом иодометрического титрования.

Щемелев И.С., Иванов А.В.; д.х.н., зав. лабораторией, Sandro-i@yandex.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии; Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, лаборатория аналитической химии и методов разделения).

2. Калориметрическим методом изучен процесс образования водного раствора гетероциклических иминокислот, различающихся строением и размерами бокового радикала, в широком интервале концентраций. Показано, что увеличение времени установления равновесия, возрастание максимума теплового потока и снижение скорости изменения теплового потока при растворении гидроксипролина обусловлено образованием внутри- и межмолекулярных связей в структуре Нурро с участием ОН-группы. Различие в строении иминокислот отражается в знаке теплового эффекта и виде концентрационной зависимости энтальпии образования водных растворов. Экзоэффект растворения пролина обусловлен стабилизацией структуры воды под влиянием иминокислоты.

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

3. В развитие сельскохозяйственной отрасли Алтайского края запатентован эффективный безопасный стимулятор роста томатов.

Темерев С.В., д.х.н., temerev@mail.ru (Алтайский государственный университет. Барнаул).

Методы разделения и концентрирования

В настоящем разделе обобщены результаты развития и практического применения ряда методов разделения и концентрирования. Значительное число работ посвящено сорбции и жидкостно-жидкостной микроэкстракции органических веществ. Интересны примеры применения ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей для расширения возможностей и совершенствования методов разделения.

Общие вопросы пробоподготовки

1. Обобщен накопленный опыт применения хромато мембранных методов для автоматизации химического анализа водных и воздушных сред. Особый акцент сделан на проточных методах непрерывного анализа, где хромато мембранные методы часто не имеют альтернативы.

Л. Н. Москвин, А. Л. Москвин, О. В. Родинков, Н. М. Якимова
Автоматизация проб подготовки на принципах хромато мембранных методов разделения при анализе водных и воздушных сред (Обзор) // Журнал аналитической химии, 2023, том 78, № 2, с. 99–107.

Москвин Л.Н., д.х.н., профессор, moskvinln@yandex.ru (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии; кафедра аналитической химии).

Сорбционные методы

1. Разработаны углеродные магнитные сорбенты на основе магнетита и пироуглерода. Реализована схема экспрессного концентрирования летучих органических веществ в воздухе с изменением конфигурации сорбционного слоя при переходе от сорбции к термодесорбции и последующему газохроматографическому определению. Сорбционное извлечение аналитов проводят в обеспечивающей высокие расходы анализируемого воздуха широкой трубке с помощью магнитного сорбента, удерживаемого в трубке под действием постоянного магнита без поддерживающих фритт. Аналитические возможности предложенной схемы, позволяющей приблизительно в 10 раз сократить продолжительность стадии сорбционного концентрирования, иллюстрируют примеры определения спиртов и фенолов на уровне ПДК.

Rodinkov O.V., Postnov V.N. et al. //Separations 2023, 10, 416.

Родинков О.В., д.х.н., профессор, o.rodinkov@spbu.ru; Постнов В.Н., v.postnov@spbu.ru (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра аналитической химии, кафедра химии твердого тела).

2. Систематически исследована сорбция ионов меди (II), цинка (II), платины(IV) и палладия(II) тиокарбамолиэтиламинопропилполисилоксаном. Установлено, что палладий (II) количественно извлекается из растворов в интервале pH 1,2–4,5. Максимальное извлечение ионов платины (IV) наблюдается в слабокислой среде при pH = 5,7, однако не является количественным. Исследована кинетика сорбции ионов благородных металлов. Установлено, что равновесие сорбции палладия (II) при pH 2 достигается в течение 15–30 минут, а при pH 5 требуется более продолжительное время. Степени извлечения меди (II) и цинка (II) тиокарбамолиэтиламинопропилполисилоксаном изменяются в узком интервале значений, 80–90 %, в диапазоне pH 1–8. Установлены закономерности влияния природы буферного раствора и температуры на сорбцию исследуемых ионов. Определена перспективность разделения меди (II) и цинка (II) за счет варьирования pH при десорбции с поверхности сорбента. Сделаны выводы о влиянии кислотности раствора на механизм сорбции исследуемых ионов металлов модифицированным полисилоксаном.

Голуб А.Я., Alexey.golub@urfu.ru; Неудачина Л.К., к.х.н., Ludmila.Neudachina@urfu.ru (Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, кафедра аналитической химии и химии окружающей среды. Екатеринбург).

3. Разработана методика определения хлортетрациклина в водных растворах с применением метода капиллярного зонного электрофореза. Определены условия, обеспечивающие значение предела определения аналита на уровне 1,5 мг/дм³: температура, время и давление ввода пробы, состав фонового электролита, длина волны детектирования. Показано, что стабильность раствора хлортетрациклина максимальна при температуре хранения 0.5°C в отсутствие буферных систем либо при использовании разбавленного аммиачно-ацетатного буферного раствора. Установлено, что степень извлечения хлортетрациклина сильнокислотными катионитами КУ-1 и КУ-2 выше, чем КБ-4 и КБ-4П2, содержащими слабокислотные функциональные группы. Определены условия, в которых достигается количественное извлечение аналита сорбентом КУ-1 из фосфатного буферного раствора.

А.И. Городилова, Е.Л. Лебедева, Ю.С. Петрова, Л.К. Неудачина
Исследование сорбции хлортетрациклина гидрохлорида с последующим
определением методом капиллярного зонного электрофореза // 2023. ЖАХ.
Т.78, № 12. С. 1128-1133.

Лебедева Е.Л., к.х.н, ElenaLebedeva@urfu.ru; Петрова Ю.С., к.х.н, j.s.petrova@urfu.ru; Неудачина Л.К., к.х.н., Ludmila.Neudachina@urfu.ru (Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, кафедра аналитической химии и химии окружающей среды. Екатеринбург).

4. Исследованы сорбционные свойства тиокарбамоилированного полиэтилена и тиокарбамоилированного полиметилстирола. Установлено, что сорбенты характеризуются высокой сорбционной емкостью и селективностью по отношению к ионам серебра (I). В статическом режиме сорбции количественное извлечение возможно из растворов с концентрацией Ag^{I} $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ в диапазоне рН от 1 до 7 (тиокарбамоилированный полиэтилен) и в диапазоне рН от 4 до 7 (тиокарбамоилированный полиметилстирол), при этом сопутствующие ионы неблагородных металлов не оказывают влияния на степень извлечения ионов серебра. Высокая селективность сорбции сохраняется и в динамических условиях в присутствии избыточных количеств ионов неблагородных металлов при рН 2. Полная динамическая сорбционная емкость по серебру составляет для тиокарбамоилированного полиэтилена 0,35 ммоль/г и 0,16 ммоль/г для тиокарбамоилированного полиметилстирола (скорость пропускания 2 см³/мин, рН 2, масса сорбента 0,1 г, $C_{\text{Ag}^+} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³). Установлены оптимальные условия десорбции серебра с поверхности исследуемых сорбентов. По результатам проведенных экспериментов подана заявка на получение патента № 2023129384 «Способ извлечения ионов серебра из многокомпонентных азотнокислых растворов посредством использования органического сорбента».

Мельник Е.А., ea-melnik@mail.ru; Петрова Ю.С., к.х.н., j.s.petrova@urfu.ru; Неудачина Л.К., к.х.н., Ludmila.Neudachina@urfu.ru (Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, кафедра аналитической химии и химии окружающей среды. Екатеринбург).

5. Проведенные в 2023 исследования являются продолжением работ, посвященных изучению селективных свойств сорбентов на основе сульфопроизводных аминополимеров. Изучены свойства сорбентов на основе орто-сульфоаминополистирола с разными степенями модификации (0.35 и 0.87). Определены физико-химические характеристики сорбции и оптимальные условия селективного концентрирования ионов благородных

металлов (серебра (I) – из аммиачного и аммиачно-ацетатного буферного раствора, платины(IV), золота(III) и палладия(II) – из солянокислых сред) в статических и динамических условиях. Установлено, что в отличие от исследованных ранее сульфозтилированных аминооплимеров степень содержания сульфогрупп в составе сорбентов не оказывает значительного влияния на селективность извлечения ионов благородных металлов. Начато исследование селективных свойств нового сорбента на основе поли(N-сульфоэтил)аминометилстирола (ПСЭАМС) со степенью модифицирования 0.35. Установлена перспективность использования данного материала для избирательного извлечения серебра (I) из многокомпонентных растворов.

Е.О. Землякова, Д.В. Нестеров, А.В. Мехаев, О.В. Корякова, И.Ю. Долгих, Ю.С. Петрова, Л.К. Неудачина, А.В. Пестов. Разработка метода синтеза поли(N-сульфоэтиламинометилстирола) как селективного сорбента по отношению к ионам благородных металлов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2023. Т. 72, № 12. С. 2842-2847.

Жарков Г.П., gennady.zharkov@urfu.ru; Долгих И.Ю., inessa.dolgikh@urfu.ru; Петрова Ю.С., к.х.н., j.s.petrova@urfu.ru; Неудачина Л.К., к.х.н., Ludmila.Neudachina@urfu.ru (Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, кафедра аналитической химии и химии окружающей среды. Екатеринбург).

6. Разработанная методика сорбционно-фотометрического определения трех пищевых азокрасителей с применением ПЛС1 апробирована на реальных объектах, содержащих эти красители. E124 и E122 определяли в шипучих таблетках «Vitascience Fe» и «Vitascience Mg», E110 – в шипучих таблетках мультивитамина «Наас апельсин», E122. E124 и E129 – в сиропе для кофе «ProffSyrup» со вкусом Гренадин. Шипучие таблетки растворяли в дистиллированной воде согласно инструкции на упаковке и центрифугировали. Сироп «Гренадин» (ProffSyrup, ООО «ПРОФСИРОП», Россия) взвешивали на аналитических весах (4.00 ± 0.01 г), и растворяли на водяной бане (50°C), затем центрифугировали. В качестве подвижной фазы (ПФ) использовали смесь растворителей ацетонитрил:ацетат аммония (0.1 моль/л) в градиентном режиме (0-2 мин. при соотношении 0:100; 2-20 мин при соотношении 20:80; 21-40 мин при соотношении 40:60. Скорость подвижной фазы 1.4 мл/мин. Длины волн для спектрофотометрического детектора 486 нм (E110) и 510 нм – E122, E124 и E129. Объем пробы 50 мкл. Время выхода красителей из колонки E110 – 18.5 мин; E124 – 16.8 мин; E122 – 25.5 мин; E129– 40 мин. Результаты определения красителей обоими методами

статистически не отличаются, содержание красителей соответствовало заявленным значениям.

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

7. Синтезирован сорбент на основе наночастиц магнетита и гуминовой кислоты, экстрагированной из сапропеля. Размеры наночастиц сорбента и их магнитного сердечника составляют 218-302 и 14 нм соответственно, намагниченность насыщения 35 эме/г. Сорбент обеспечивает извлечение алкилфенолов, бисфенола А и эстрадиола на 87-95% при коэффициентах обогащения 1550-1815.

Gubin A.S., Sukhanov P.T., Kushnir A.A. MAGNETIC SORBENT MODIFIED BY HUMATE FOR THE EXTRACTION OF ALKYLPHENOLS, BISPENOL A AND ESTRADIOL // Mendeleev Communications. 2023. T. 33. № 2. С. 285-286.

Для определения хлорфенолов в рыбе пресноводных водоемов предложено сочетание твердофазной экстракции на магнитном сорбенте на основе сверхсшитого полистирола и газовой хроматографии-масс-спектрометрии. В образцах плотвы (*Rutilus rutilus*) и толстолобика (*Hypophthalmichthys molitrix*) определены 2-хлорфенол, 3-хлорфенол, 4-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол и пентахлорфенол. Изучено накопление хлорфенолов в различных органах и тканях рыб (мышцы, печень, молоки, икра, жировые отложения), обитающих в Воронежском водохранилище. Разработаны способы пробоподготовки и установлены мешающие влияния различных факторов на результаты определения. Наибольший вклад в матричные эффекты вносят нефтепродукты и жирные кислоты. Пределы определения хлорфенолов разработанным способом составляют 7–18 нг/кг в мышечной ткани и печени и 30–60 нг/кг в жиросодержащих тканях. Максимальные количества хлорфенолов установлены в жировых отложениях толстолобика и составили 100, 82, 434, 1529, 383 и 411 нг/кг для 2-хлорфенола, 3-хлорфенола, 4-хлорфенола, 2,4-дихлорфенола, 2,4,6-трихлорфенола и пентахлорфенола соответственно.

Губин А.С., Суханов П.Т., Кушнир А.А. ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА В СОЧЕТАНИИ С ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЕЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРФЕНОЛОВ В РЫБЕ ПРЕСНОВОДНОГО ВОДОЕМА // Журнал аналитической химии. 2023. Т. 78. № 5. С. 427-437.

Для определения бисфенола А (БФА) предложено использовать метод газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС) и предварительным концентрированием на сорбенте с молекулярными отпечатками БФА (масса сорбента - 50 мг, время сорбции - 10 мин, рН = 3, десорбент - метанол). Сорбент извлекает из водных растворов при однократной сорбции около 96 % БФА и характеризуется высоким показателем импринтинг-фактора, достигающим 7,1. В качестве объектов исследования выбраны почвы урбанизированных территорий, а также типичные черноземы и остаточно-карбонатные черноземы за пределами крупных городов Воронежской области. Предел обнаружения БФА составил 0,07 мкг/кг (в пересчете на сухую почву), диапазон линейности градуировочного графика - 0,3 - 35 мкг/кг. Определению мешает загрязнение почвы нефтепродуктами, которое устраняется промывкой н-гептаном. Выявлено, что существенное влияние на миграцию БФА по почвенному профилю оказывает рН почв. Построены кривые распределения концентраций БФА по почвенному профилю до глубины 1 м.

Губин А.С., Кушнир А.А., Суханов П.Т. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГХ-МС В СОЧЕТАНИИ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ НА МАГНИТНОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИНТИРОВАННОМ ПОЛИМЕРЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИСФЕНОЛА А В ПОЧВАХ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. № 6. С. 13-22.

Изучено динамическое концентрирование БФА с применением молекулярно импринтированного сорбента ($\text{Fe}_3\text{O}_4@$ МИП-БФА) с отпечатками бисфенола А (БФА) для его последующего определения в водах, почвах и донных отложениях на уровне ультрамикроколичеств. Разработана оригинальна стендовая установка, основанная на принципах он-лайн магнитной твердофазной экстракции. Установка включает колонку из боросиликатного стекла, заполненную $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ МИП-БФА, который фиксируется двумя неодимовыми магнитами. По сравнению с применением одного магнита конструкция с двумя магнитами обеспечивает равномерность распределения сорбента по всему сечению колонки. Наибольшие коэффициенты концентрирования ($EF=3216$) и степень десорбции БФА из колонки достигаются, соответственно, при объемной скорости пропускания раствора (W) $2.0 \text{ см}^3/\text{мин}$ и при элюировании метанолом $W=0.4 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Губин А.С., Кушнир А.А., Суханов П.Т. ОН-ЛАЙН КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МАГНИТНОГО МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННОГО СОРБЕНТА И ГХ-МС

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИСФЕНОЛА А В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23. № 2. С. 244-254.

Углеродные сорбенты с магнитными свойствами получены на основе шелухи риса. Сорбенты применены для извлечения и концентрирования 2,4-дихлорфеноксисукусной, 2,4-дихлорфеноксимасляной, 2,4-дихлорфеноксипропионовой кислот и их метаболитов (2,4-дихлорфенол или 4-хлорфенол) из водных сред.

Сытко К.С., Губин А.С., Кушнир А.А., Суханов П.Т. ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ УГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ НА ОСНОВЕ ШЕЛУХИ РИСА, ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ХЛОРФЕНОКСИУКСУСНЫХ КИСЛОТ И ИХ МЕТАБОЛИТОВ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23. № 3. С. 395-404.

Сорбент с магнитными свойствами, функционализированный гуматами, предложен для определения фенольных ксеноэстрогенов (ЕД) в донных отложениях методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии (ГХ-МС). В качестве объектов исследования выбраны ЕД – октилфенол (ОР), нонилфенол (НР), бисфенол А (ВРА). Вместе с ЕД изучено распределение эстрогена естественного происхождения – 17 β -эстрадиола (Е2). Предварительно ЕД извлекали из донных отложений гексаном при кратковременном озвучивании ультразвуком. Степень извлечения компонентов составила 75-89%. Сорбционное концентрирование проводили в динамических условиях: сорбент массой 0.5 г помещали в колонку из боросиликатного стекла, с двух сторон которой размещали магниты для иммобилизации сорбента. Гексановый экстракт пропускали через колонку, заполненную магнитным сорбентом на основе гуматов. Затем аналиты десорбировали 1 мл метанола и проводили их дериватизацию проводили смесью N,O-бис(триметилсилил)-трифторацетамида и триметилхлорсилана. Аналитические характеристики устанавливали на примере модельных образцов донных отложений, отобранных в фоновой местности с минимальным антропогенным воздействием. Предел определения ЕД составил 30-60 нг/кг (сухой массы). В реальных объектах чувствительность снижается в 3-4 раза за счет матричных эффектов, обусловленных присутствием нефтепродуктов в водах. Проведен мониторинг ЕД в донных отложениях в месте сброса сточных вод в р. Дон у г. Воронежа, а также на Черноморском побережье Кавказа (район г. Туапсе и пос. Ольгинка). Максимальные концентрации ОР, НР, ВРА и Е2 в донных отложениях установлены в районе порта г. Туапсе, где они составили 5.7, 8.1, 6.2 и 0.9 мкг/кг соответственно.

ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ГУМАТА В СОЧЕТАНИИ С ГХМС ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ КСЕНОЭСТРОГЕНОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ . Губин А.С., Суханов П. Т., Кушнир А. А., Шихалиев Х. С., Потапов М. А.// Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23. № 4. С. 606-619.

Предложен способ определения фенольных ксеноэстрогенов – химических веществ, разрушающих эндокринную систему (EDC): 4-октилфенола (ОФ), 4-нонилфенола (НЛФ) и бисфенола А (БФА) в донных отложениях и речных водах с предварительным концентрированием на магнитных сорбентах, функционализированных полимерами с молекулярными отпечатками. В концентратах EDC переводили в производные с помощью реакции с уксусным ангидридом, которые определяли методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС). Правильность определения оценивали методом «введено-найдено». Применение молекулярно импринтированных полимеров позволяет определить в сточной воде до 5 нг/л НЛФ и по 6 нг/л ОФ и БФА. В донных отложениях предел определения на порядок выше и составляет 100 нг/кг (НЛФ) и по 150 нг/кг (ОФ, БФА). Уменьшение чувствительности обусловлено высокой загрязненностью донных отложений и усилением матричных эффектов. Наибольшее мешающее влияние оказывают примеси продуктов деградации гуминовых кислот, ПАВ и нефтепродукты. Способ апробирован на примере скрининга EDC в водах и донных отложениях Воронежского водохранилища. В качестве точек отбора выбраны участки вблизи неорганизованного сброса неочищенных сточных вод и вблизи сброса сточных вод городских очистных сооружений. Установлено максимальное содержание в речных водах 340, 1140 и 140 нг/л и в донных отложениях – 6.9, 10.7 и 5.8 мкг/кг соответственно ОФ, НЛФ, БФА.

Губин А.С., Суханов П.Т., Кушнир А.А., Шихалиев Х.С., Потапов М.А. ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫМИ ПОЛИМЕРАМИ, ДЛЯ СКРИНИНГА ФЕНОЛЬНЫХ КСЕНОЭСТРОГЕНОВ // Аналитика и контроль. 2023. Т. 27. № 1. С. 32-41.

Предложен способ динамического онлайн концентрирования пестицида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-D) с применением молекулярно импринтированных магнитных сорбентов, модифицированных N-винилкапролактамом или N-винилпирролидоном. Для концентрирования применялся концентрирующий элемент объемом 5 см³ с иммобилизованным на стенках сорбентом и мешалкой из полимерного материала. Наибольшая

эффективность извлечения и концентрирования 2,4-D достигается при применении молекулярно импринтированных полимеров на основе N-винилпирролидона: степень извлечения - 95%, коэффициент распределения - 7850, импринтинг-фактор - 6,3, коэффициент концентрирования - 1025. Способ применен для определения 2,4-D в почве (типичный чернозем и выщелоченный чернозем). Предварительно 2,4-D извлекают из почв водным раствором NaOH (рН 12), который затем подкисляют раствором HCl (рН 2). Полученный раствор (100 мл) пропускают через концентрирующий элемент, затем 2,4-D переводят в метиловые эфиры и анализируют методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии.

Губин А.С., Суханов П.Т., Кушнир А.А. ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОНЛАЙН ДИНАМИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИ-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ПОЧВЕ // Химическая безопасность. 2023. Т. 7. № 1. С. 128-147.

Суханов П.Т., д.х.н., профессор, pavel.suhanov@mail.ru; Губин А.С., к.х.н., goubinne@mail.ru; Кушнир А.А., к.х.н. kushnir_aleksei@mail.ru; Шихалиев Х.С., Потапов М.А. (Воронежский государственный университет инженерных технологий, кафедра физической и аналитической химии; Воронежский государственный университет).

8. Разработана методика ЭТА-ААС анализа природных вод с сорбционным концентрированием Au и Ag на поверхности расширенного оксида графита. Показано, что расширенный оксид графита обладает развитой удельной поверхностью (115 м²/г), высокой сорбционной ёмкостью (1,5 мг/г для Au, 1,9 мг/г для Ag) и не содержит собственные примеси большинства аналитов. Использование сорбентов позволяет в 10-100 раз снизить неселективное поглощение при ЭТА-ААС анализе. Пределы обнаружения Au и Ag при анализе природных вод с сорбционным концентрированием на оксиде графита составляют $4 \cdot 10^{-8}$ и $8 \cdot 10^{-9}$ % мас.

Медведев Н.С., к.х.н.; Сапрыкин А.И., д.т.н., saprykin@niic.nsc.ru; Курбатова В.Д., Фролова А.О. (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. Аналитическая лаборатория. Новосибирск).

9. Исследована сорбция сорбата калия и бензоата натрия полимерами и их полимеров сравнения в водных растворах. В работе получены молекулярно-импринтированные полимеры (МИП) на основе сополимера диангирида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты и 4,4'

диаминодифенилоксида и раствора E211 и E202. Для определения концентрации растворов использовали метод прямой кондуктометрии. По кинетическим кривым сорбции время установления равновесия составляет для полимера сравнения 20 мин; для МИП-E202 и МИП-E211 25 мин. Вид изотерм сорбции E202 и E211 характерен для микропористых сорбентов и относится к L-типу мономолекулярной адсорбции. Сорбция консервантов МИПами осуществляется за счет образования Н-связей между карбоксильными группами сорбата и сорбента или карбоксильной группой консервантов и иминогруппой полимера. Установлено, что МИП-E202, МИП-E211 обладают лучшей сорбционной способностью, чем их полимеры сравнения, и наибольшей сорбционной способностью обладает МИП с отпечатком бензоата натрия.

Ву Хоанг Иен, преподаватель, yenvh@hufi.edu.vn (Университет промышленности и торговли, факультет пищевых наук и технологий, г. Хошимин); Зяблов А.Н., д.х.н., профессор, alex-n-z@yandex.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

10. Установлены закономерности иммобилизации гидрохлорида миноциклина на клиноптилолите при температуре 298 К. Изотерма сорбции антибиотика из его разбавленных водных растворов описана с применением различных моделей сорбции. Рассчитаны величины предельной емкости монослоя и значения коэффициента сорбционного равновесия. Выявлен монослойный и полислойный характер закрепления антибиотика на природном алюмосиликате, обусловленный эквивалентным обменом с внекаркасными катионами сорбента и образованием ассоциатов гидрохлорида миноциклина за счет водородных связей.

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

11. Исследована возможность применения ионообменных волокон марки ФИБАН с функциональными аминогруппами различной основности для извлечения из водных сред некоторых классов органических соединений. В качестве объектов исследования выбраны некоторые представители гидроксибензолов (фенол, резорцин, флороглюцин) и гидроксибензолов (пара-гидроксибензол, ванилин, этилванилин, сиреневый альдегид). Проведено сравнение сорбции данных веществ высокоосновными анионообменниками в форме гранул и волокон, получены изотермы сорбции.

Проведено исследование сорбции борной кислоты из водных растворов с применением в качестве сорбента низкоосновного волокна марки ФИБАН. Определены сорбционные характеристики волокна относительно бора при его извлечении в динамических условиях. Установлено влияние хлорид-ионов на сорбцию борной кислоты.

Проведено исследование активированных углей из различного сырья (березовый уголь, кокос) как сорбентов фенольных соединений. Установлены сорбционные характеристики углей относительно иода, определены емкости по кислотным и основным группам, а также по фенолу.

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

12. Разработаны упорядоченные кремнеземы с молекулярными отпечатками кверцетина, дигидрокверцетина и (+)-катехина для селективного извлечения и динамического сорбционного концентрирования флавоноидов. Предложены способы разделения флавоноидов на сорбентах, модифицированных ионами Mg^{2+} и/или Al^{3+} .

Разработаны способы определения флавоноидов в реальных объектах в пересчете на кверцетин и (+)-катехин методами спектрофотометрии и тонкослойной хроматографии с денситометрическим детектированием с предварительным сорбционным выделением аналитов.

Разработаны упорядоченные кремнеземы с кубической системой мезопор для очистки, концентрирования и разделения фосфолипидов лецитина. Указанные сорбенты использованы для сорбционного извлечения фосфолипидов из реальных объектов (растительных масел, яичного желтка и др.), их очистки и сорбционно-хроматографического разделения.

Карпов С.И., д.х.н., профессор, karsiv@mail.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

13. Выбраны оптимальные условия концентрирования ванилина из разбавленных растворов высокоосновным анионообменным материалом, показавшим высокую емкость по целевому продукту и стойкость к органическому отравлению.

Елисеева Т.В., к.х.н., зав. кафедрой, tatyanaeliseeva@yandex.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

14. Разработана физическая модель адсорбции, учитывающая межмолекулярные взаимодействия между молекулами сорбата. Учет сорбат-сорбатных взаимодействий приводит к формированию на сорбенте кластеров сорбата. Адсорбция в форме кластера приводит к большему понижению энергии системы при физической адсорбции по сравнению с адсорбцией не связанных друг с другом молекул за счет вклада в энергию адсорбции сорбат-сорбатных взаимодействий и является энергетически предпочтительной. Уравнение изотермы кластерной адсорбции выведено аналитически, его параметрами являются коэффициенты равновесия процессов формирования на сорбенте кластеров сорбата, емкость монослоя и структурные характеристики кластеров сорбата. Последнее является важной особенностью уравнения кластерной адсорбции, поскольку позволяет также определить структуру кластеров сорбата на основе анализа экспериментальной изотермы. Модель применена к интерпретации механизма взаимодействия энантиомеров гистидина с углеродными нанотрубками MKN-SWCNT-S1 (Канада), показавшими энантиоселективность к данным оптическим изомерам.

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

Экстракционные методы

1. Двухфазные водные системы (ДФВС) на основе смеси КПАВ, хлорида бензетония (VztCl), и АПАВ, лауроилсаркозината (NaLS) и дигексилсульфосукцината натрия (NaDHSS), впервые получены и исследованы для экстракционного концентрирования органических соединений и ионов металлов. Смеси ПАВ VztCl/NaLS и VztCl/NaDHSS образуют двухфазные системы жидкость-жидкость при молярном соотношении, близком к эквимолярному, и общей концентрации ПАВ 0.01-0.20 М, при $0.36 \leq \chi_{\text{VztCl}} \leq 0.65$ (для VztCl/NaLS) и $0.45 \leq \chi_{\text{VztCl}} \leq 0.55$ (VztCl/NaDHSS). Для обеих систем построены фазовые диаграммы, установлены границы области существования двухфазной системы, определены плотность, вязкость, полярность и содержание воды в фазах, богатых ПАВ, при эквимолярном соотношении VztCl:NaA (где А– LS или DHSS). Установлены условия для количественной экстракции и микроэкстракционного концентрирования синтетических пищевых красителей (Азорубин, Желтый «солнечный закат», Красный очаровательный, Тартарзин, Зеленый прочный): рН, общая концентрации ПАВ, соотношение

объемов фаз, концентрации красителя и времени экстракции/центрифугирования. Предложены методики для спектрофотометрического и цветиметрического (непосредственно в экстракте без отделения водной фазы) определения после концентрирования в ДФВС. Пределы обнаружения составили от 0.004 до 0.01 мг/л для спектрофотометрического и 0.008–0.05 мг/л для колориметрического определения красителей с помощью смартфона. Метод успешно применен для определения красителей в образцах пищевых продуктов и промышленных сточных водах пищевой промышленности.

Водная двухфазная система $BzCl-NaDHSS-H_2O$ применена для жидкостно-жидкостной микроэкстракции $Cd(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$, $Mn(II)$, $Ni(II)$ и $Pb(II)$ с последующим определением методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Степень извлечения $Cd(II)$, $Co(II)$, $Mn(II)$, $Ni(II)$ и $Pb(II)$ составила около 100%, а для $Cu(II)$ – не ниже 88% в присутствии 8-гидроксихинолина в качестве комплексообразующего реагента. Определение металлов методом ИСП-АЭС проводили после экстракции разбавленным раствором азотной кислоты. Предварительное концентрирование в новой ДФВС в течение 30 с и высокая степень экстракции, которая достигалась за 1 мин, значительно сократили время подготовки образца, матричные эффекты и обеспечили низкие значения пределов обнаружения в диапазоне 0.04–1.0 мкг/л, коэффициент концентрирования составил 120. Точность предложенной методики подтверждена анализом сертифицированного образца поверхностной воды и определением ионов металлов в образцах водопроводной и морской воды.

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

2. Предложен мицеллярно-микроэкстракционный вариант концентрирования (методология «cloud point») и последующего колориметрического определения фенола по реакции Фолина-Чокальтеу в присутствии нПАВ (Тритон X-100), карбоната и сульфата натрия без дополнительного нагревания системы. Показано, что мицеллярно-насыщенные фазы Тритона X-100 эффективно экстрагируют аналитическую форму (комплекс вольфрамовой сини). Для спектрофотометрического определения фенола закон Бугера-Ламберта-Бера подчиняется уравнению вида: $y = 0,0007x - 0,0079$, $R^2 = 0,997$. Диапазон определяемых содержаний

находится в интервале $7 \cdot 10^{-7}$ – $6 \cdot 10^{-5}$ М. Разработана методика цветометрического определения фенола в водных средах (канал R). Интенсивность канала цветности R (IR) линейно зависит от ρ (фенола) в соответствии с уравнением фенола: $y = 95,021x - 454,76$; $R^2 = 0,997$. ДОС = $7 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ М. Построены профили лепестковых диаграмм в цветовых координатах модели RGB СМΥК и получены зависимости их площади (S) и периметра (P) от $-\lg c$: (периметр (P) $y = 150,14x - 283,7$; $R^2 = 0,994$; площадь (S) $y = 17705x - 66926$; $R^2 = 0,994$).

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

3. Методом твердофазной экстракции с помощью полимера с молекулярным отпечатком изолейцина проведено разделение смеси аминокислот изолейцина и валина.

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

4. Изучены возможности дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции (ДЖЖМЭ) с участием гидрофобных ионных жидкостей (ИЖ) для концентрирования стероидных гормонов в биологических жидкостях. На модельных водных растворах стероидов (*эстрон, эстрадиол, эстриол, тестостерон, прогестерон*) изучено влияние природы диспергирующего растворителя (метанол, ацетонитрил и ацетон) и экстрагента (имидазолиевых ионных жидкостей $[C_4MIM][PF_6]$, $[C_6MIM][BF_4]$ и $[C_6MIM][NTf_2]$) на степени извлечения определяемых стероидов. Лучшие результаты (74-95%) по степеням извлечения получены для ИЖ $[C_6MIm]NTF_2$ как экстрагента и ацетонитрила в качестве диспергирующего растворителя. На степень извлечения влияли ультразвуковая обработка и добавка соли. Найдены условия: масса ИЖ - 80 мг, объем ацетонитрила - 150 мкл, значение pH раствора пробы 5, 6% NaCl и время экстракции под действием УЗ (10 мин). Все стероиды извлекали практически количественно, кроме наиболее полярного – эстриола.

Карцова А.А., д.х.н., профессор, kartsova@gmail.com; Бессонова Е.А., к.х.н., lena_pol@inbox (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии; кафедра органической химии).

5. Продолжены исследования в области разработки экспрессных подходов концентрирования и разделения биологически активных веществ (БАВ) из растительных объектов с применением *smart materials*. Выявлены возможности имидазолиевых ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) на основе хлорида холина в качестве экстрагента для концентрирования и разделения БАВ; установлена возможность групповой селективности ГЭР в отношении полярных аналитов и сочетания с методом ВЭЖХ-МС. Для восьми составов ГЭР на основе холин хлорида получены хроматографические профили фенольных соединений, извлеченных из растительного сырья, которые, в основном, аналогичны метанольным экстрактам, однако содержание извлеченных аналитов в некоторых случаях оказалось иным. Установлено, что некоторые ГЭР не смешиваются с ацетонитрилом, однако при подкислении муравьиной кислотой образуют гомогенную систему. При добавлении 4М раствора NaOH происходит образование фазы, являющейся исходным ГЭР. Управление меняющейся растворимостью ГЭР можно использовать для селективного извлечения и концентрирования соединений в одном аналитическом цикле. Расслоение вызывали добавлением к экстракту 30 мкл 4М раствора NaOH – появление в системе сильного основания вызывало образование принимающей фазы. Результаты анализа указывают на селективность выбранных ГЭР в отношении полярных аналитов: их концентрирование по сравнению с экстрактом до разделения возросло в 9 раз. Показана возможность сочетания разработанного подхода с анализом экстрактов методом ВЭЖХ-МС с электроспрей-ионизацией в положительном и отрицательном режиме. Использован режим Full scan в диапазоне 150-800 m/z, предпочтительный при проведении первичного анализа объектов неизвестного состава. Скорость газа-распылителя 3 л/мин, газа-осушителя - 15 л/мин, температура газа-осушителя - 220°C, температура нагревательного блока - 400°C, напряжение на игле -4,5 кВ (отрицательный режим) и 4 кВ (положительный режим). Среди идентифицированных компонентов экстрактов лекарственных растений с использованием ГЭР. дигидрокемпферол, флавоноид-О-дигексозид, нарингин, иригенин, гексозид апигенина, ирилон, иристекторигенин и др.

На основании полученных результатов для ГЭР выбраны системы для экспериментов по микроэкстракционному концентрированию. Критерии выбора: экстракционная ёмкость, сопоставимая с метанолом, селективность по отношению к полярным БАВ и способность расслаиваться с ацетонитрилом. Последнее свойство и легло в основу предлагаемого подхода.

При введении в 500 мкл ацетонитрила алиquotы муравьиной кислоты (20 мкл) фаза ГЭР (50 мкл) растворяется. Сравнение хроматографических профилей экстрактов до отделения принимающей фазы показало, что ГЭР повышают эффективность экстракции как полярных, так и малополярных соединений на 10-30% по сравнению с метанолом.

Karpitskiy, DA, Bessonova, EA, Shishov, AY, Kartsova, LA. Selective extraction of plant bioactive compounds with deep eutectic solvents: Iris sibirica L. as example. Phytochemical Analysis. 2023; 1-11. doi:10.1002/pca.3272.

E. A. Bessonova, D. A. Karpitskii, L. A. Kartsova. Modern Approaches to the Extraction and Preconcentration of Biologically Active Compounds from Plant Samples by Microextraction Methods for Their Determination by Chromatography–Mass Spectrometry. ISSN 1061-9348, Journal of Analytical Chemistry, 2023, Vol. 78, No. 10, pp. 1295–1305. (Zhurnal Analiticheskoi Khimii, 2023, Vol. 78, No. 10, pp. 883–896). DOI: 10.1134/S1061934823100039.

Карцова А.А.. д.х.н., профессор. kartsova@gmail.com; Карпицкий Д.А., karpitskiy_dim (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии; кафедра органической химии. Хроматографические и электрофоретические методы анализа).

Другие методы разделения и концентрирования

1. Исследована экстракция пролина из водного раствора с применением экологически безопасного водорастворимого полимера поли-N-винилпирролидона в качестве экстрагента, что позволило отказаться от вредных органических растворителей. Степень однократного извлечения пролина составляет 78% при соотношении фаз 10:4 и минимальной молекулярной массе полимера. Рассчитана кратность экстракции аминокислоты и установлено, что для полного извлечения пролина из водного раствора достаточно двукратной экстракции. На основании установленных закономерностей экстракции аминокислоты, ее спектроскопического определения, расчета гидродинамического радиуса частиц полимера предложен механизм межфазного распределения аналита с участием молекул воды.

Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 2023. Т. 393. № 4. С.15-19.

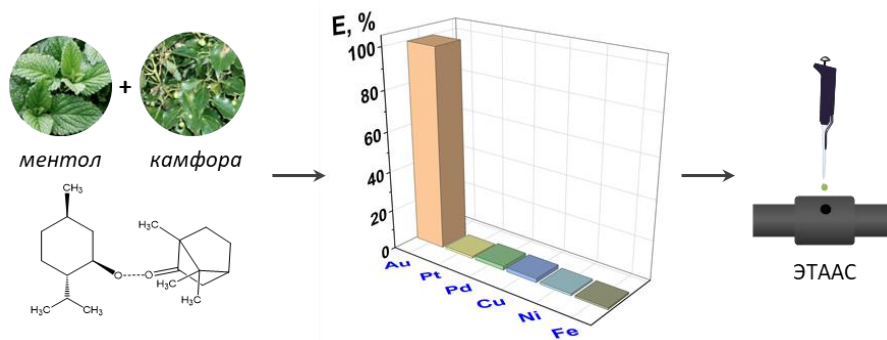
Разработана методика экстракционно-электрофоретического отдельного определения триптофана и треонина в водном растворе, включающая экстракцию аминокислот из их смеси сополимером N-

винилкапролактама с 1-винил-3,5-диметилпиразолом и последующий анализ водной фазы методом капиллярного электрофореза. Установлены условия и закономерности межфазного распределения аминокислот, рассчитаны степени извлечения аналитов. Изучено влияние концентрации экстрагента ($C_{\text{п}}$) и аминокислот, соотношения объемов фаз (r), кратности экстракции на количественные характеристики извлечения в системах на основе N-винилкапролактама с 1-винил-3,5-диметилпиразолом. Максимальная степень извлечения аминокислот достигается при $C_{\text{п}} = 0,11 \text{ г/см}^3$ и $r = 10:2$, в этих условиях триптофан извлекается на 95,1 %, треонин – на 95,3%.

Химия, физика и механика материалов. 2023. Вып. № 1. С. 28-38.

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

2. Впервые показана возможность использования глубоких эвтектических растворителей, полученных из исключительно природных компонентов, для концентрирования золота из растворов сложного состава. Выбраны оптимальные условия селективного экстракционного извлечения золота и его последующего определения непосредственно в фазе экстрагента методом электротермической атомной абсорбции. Предложен новый способ определения золота с предварительным концентрированием природной эвтектической смесью ментол/камфора. Преимуществами разработанного способа являются простота выполнения, доступность реагентов, соответствие принципам «зеленой» химии, отсутствие стадии реэкстракции. Определены аналитические характеристики способа: предел обнаружения – 1 мкг/л; предел количественного определения – 3.3 мкг/л; относительное стандартное отклонение – 4.89%; коэффициент концентрирования – 100. Проведена валидация предложенного способа на примере анализа природных вод и технологических растворов.

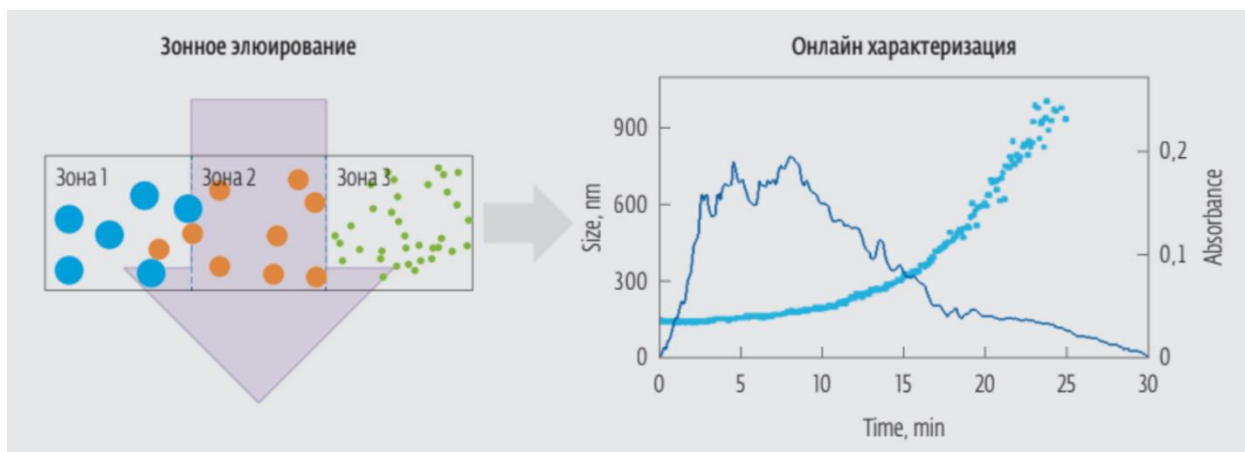


Maksimova V., Lapina V., Martynov L., Shishov A., Mokhodoeva O. Gold determination by electrothermal atomic absorption spectrometry after preconcentration using natural deep eutectic solvent based on menthol and camphor // Journal of Analysis and Testing. 2023. <https://doi.org/10.1007/s41664-023-00279-7>.

Моходоева О.Б., к.х.н., olga.mokhodoeva@mail.ru; Максимова В.В., valeriyamaksimova6@gmail.com (Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, лаборатория концентрирования).

3. Разработан новый режим зонного элюирования для проточного фракционирования частиц в поперечном поле во вращающейся спиральной колонке, который может быть успешно использован для разделения частиц различной природы в нано- и субмикронном диапазоне размеров. Зоны частиц (каждой зоне соответствуют частицы определенного размера) элюируют (выделяют) из вращающейся спиральной колонки при постоянной скорости потока, что позволяет соединять вращающуюся спиральную колонку с различными детекторами анализа частиц. Впервые, благодаря режиму зонного элюирования, вращающуюся спиральную колонку соединили с анализатором частиц, работающем на принципе динамического светорассеяния. Для демонстрации возможностей режима зонного элюирования во вращающейся спиральной колонке было успешно проведено комплексное исследование частиц вулканического пепла. Показано, что размер частиц в суспензии вулканического пепла варьировался от 190 до 1200 нм.

Следует отметить, что современные гибридные методы исследования нано- и микрочастиц в суспензиях обладают существенным недостатком. Объем вводимой суспензии не должен превышать 100 мкл, чтобы избежать перегрузки системы. Предложенный подход позволяет увеличить объем исследуемой суспензии до 2 мл и более. Таким образом, продемонстрировано, что режим зонного элюирования во вращающейся спиральной колонке может послужить основой для создания гибридных методов, перспективных для исследования сложных полидисперсных образцов окружающей среды и функциональных материалов.



Ivaneev A. I., Ermolin M. S., Fedotov P. S. et al. (2023) Novel zone elution mode in coiled tube field-flow fractionation for online separation and characterization of environmental submicron particles, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 415, 6363–6373, <https://doi.org/10.1007/s00216-023-04913-2>.

Федотов П.С., д.х.н., fedotov_ps@mail.ru; Ермолин М.С., к.х.н., ermolin@geokhi.ru; Иванеев А.И., к.х.н., aiivaneev@geokhi.ru (Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, лаборатория геохимии наночастиц).

4. Проанализированы причины неудач первых попыток электрофоретического разделения изотопических ионов лития. Сделан вывод о бесперспективности их разделения в применявшемся авторами потенциостатическом варианте противоточной схемы процесса. В качестве альтернативы для препаративного разделения изотопических и других близких по химическим свойствам ионов предлагается гальваностатический режим противоточного электрофоретического разделения.

На примерах разделения ионов щелочных металлов и изотопических ионов лития и рубидия показано, что в этом случае обеспечивается выход системы в стационарный саморегулируемый режим и достигаются значительно большие коэффициенты разделения, чем в потенциостатическом варианте процесса. Причем высокая эффективность разделения достигается при минимальной протяженности разделительного пространства. Установлено, что для разделения близких по величинам радиусов ионов рубидия и цезия достаточно его протяженности на уровнях от единиц до десяти микрон, т.е. разделение можно проводить на однородно пористых мембранах, таких как ядерные фильтров, толщина которых достаточна для осуществления противоточного электрофоретического процесса. Для

проявления значимых эффектов разделения изотопических ионов лития достаточно разделительной колонки высотой 4 мм, заполненной кварцевым песком.

Для решения аналитических задач электрофоретического разделения изотопических ионов легких элементов, таких как литий и бор, достаточная эффективность достигается и в потенциостатических условиях традиционной схемы капиллярного зонного электрофореза, что показано на примерах определения изотопного состава вышеназванных элементов.

Л.Н. Москвин, М.Я. Каменцев, А.Л. Москвин, Н.М. Якимова
Электрофоретическое разделение близких по химическим свойствам ионов, включая изотопические, в препаративных и аналитических целях // Журнал физической химии, 2023, том 97, № 10, с. 1–8.

Москвин Л.Н., д.х.н., профессор, moskvinln@yandex.ru; Якимова Н.М., к.х.н., n.yakimova@spbu.ru (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии; кафедра аналитической химии).

5. Разработана методика электромембранной регенерации ионообменных мембран в процессе разделения ароматической аминокислоты тирозина и сахарозы методом электродиализа. Идентифицированы продукты побочных реакций с участием компонентов смеси, снижающие эффективность разделения при длительной работе установки, предложен способ предотвращения/устранения органического «отравления» мембран в интенсивном токовом режиме.

Елисеева Т.В., к.х.н., зав. кафедрой, tatyanaeliseeva@yandex.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

Методы обнаружения и идентификации

1. Продолжено развитие кинетического метода «отпечатков пальцев», направленного на распознавание объектов близкого состава. В качестве индикаторных использовали реакции окисления карбоцианиновых и других красителей пероксидом, гипохлоритом и броматом. Измеряли фотографическим методом интенсивности флуоресценции и поглощение реакционных смесей во времени в присутствии объектов. Показано, что реакции с использованием гипохлорита позволяют распознавать модельные белки и образцы сычужных ферментов разных производителей. Для распознавания жирорастворимых объектов предложили индикаторные

реакции, протекающие в среде этанола с невысоким содержанием воды; с их помощью показали возможность распознавания образцов моторных масел. Выявили возможность определения порядка поглощенных доз, полученных мясным фаршем, облученным рентгеновским излучением (0, 100, 1000 Грей), с правильностью 90–100%. Предлагаемые методики просты и экспрессны, не требуют полноспектральных приборов.

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

2. Из образцов коровьей печени получены и идентифицированы желчные кислоты с суммарным содержанием (92 ± 2)% и выделен целевой продукт – холевая кислота (42 ± 3)%.

Темерев С.В., д.х.н., temerev@mail.ru (Алтайский государственный университет. Барнаул).

СПОСОБЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ АНАЛИЗА И ОБРАБОТКИ ДАННЫХ. ОБЩИЕ ПОДХОДЫ К АНАЛИЗУ

Анализ в потоке

1. Рассмотрены общие подходы к автоматизации анализа водных сред, являющихся основными объектами химического анализа: природных и сбросных вод, а также технологических сред в различных областях промышленности: микроэлектронике, биохимических производствах, атомной и тепловой энергетике, являющихся главными потребителями воды высокой чистоты, необходимой для предпусковых промывок внутриконтурного оборудования до требуемых кондиций чистоты его поверхностей, для приготовления теплоносителей, обеспечивающих функционирование ядерно- и теплоэнергетических объектов. Во всех перечисленных случаях жестко регламентируется содержание примесей в используемых или отработанных и подлежащих сбросу водных средах. Поскольку изменение содержания примесей в контролируемых средах часто происходит спонтанно и связано с отказами в работе оборудования контролируемых объектов, для оперативного реагирования на них и для их своевременного устранения химико-технологический контроль нормируемых параметров водных сред любого из названных происхождения и назначения

предпочтительно осуществлять в непрерывном автоматическом режиме on-line, гарантирующем исключение пропусков или задержек в получении информации об отказах оборудования в контролируемом объекте в случае технологического контроля или о несанкционированных сбросах загрязняющих веществ в случае экологического контроля. Исходя из этих предпосылок, рассматриваются возможные методические подходы к созданию систем непрерывного химического контроля качества или загрязненности водных сред, и обсуждается предпочтительность для этих целей различных вариантов проточных методов в порядке их появления в арсенале химиков-аналитиков.

Москвин Л.Н., Якимова Н.М., Москвин А.Л. Проточные методы, как общий подход к автоматизации химического анализа водных сред (обзор) // Аналитика и контроль. 2023. Т.27, № 1. С. 6-20.

Москвин Л.Н., д.х.н., профессор, moskvinln@yandex.ru (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии; кафедра аналитической химии).

2. Показана возможность использования амперометрических иммуносенсоров в режиме последовательного инъекционного анализа при скорости потока буферного раствора 25 мкл/с и объема инжестируемой пробы – 50 мкл для повышения чувствительности определения трициклических антидепрессантов. Использование амперометрических иммуносенсоров в последовательной инъекционной системе расширяет возможности практического применения как проточно-инжекционных, так и иммунохимических методов анализа.

Медянцева Э.П., д.х.н., профессор, emedyant@gmail.com (Казанский (Приволжский) федеральный университет, кафедра аналитической химии).

Тест-методы и тест-средства анализа

1. Разработан новый носимый прибор (трекер) на основе двух однотипных сенсоров, функционирующих синхронно. Обоснованы особенности и информативность 5-тимерного аналитического сигнала прибора, разработан алгоритм фиксирования и обработки данных при измерении в режиме реального времени. Прибор предназначен для мониторинга состояния и выявления патологий при профосмотрах или в кабинете врача без забора проб. Грант «СТАРТ».

Кучменко Т.А., д.х.н., профессор РАН, tak1907@mail.ru; Доровская Е.С., dorowskaia.evg@yandex.ru (Воронежский государственный университет инженерных технологий).

2. Разработан способ диагностики развития воспалительных процессов и эндометрита у коров по тестированию гинекологической слизи в режиме «на месте» с применением флуоресцентных реагентов класса имидазо[1,2-*b*]пиридо[4,3-*e*][1,2,4]триазин-6(7H)-онов. Предлагаемый способ отличается экспрессностью, простотой и объективностью диагностики воспаления и эндометрита у коров. Способ апробирован в хозяйстве. Установлена устойчивая корреляция между результатами классификации проб слизи коров на классы «норма» - «не норма», полученными с применением газовых сенсоров и флуоресцентных меток.

Получен патент.

Кучменко Т. А., д.х.н., профессор РАН, tak1907@mail.ru; Вандышев Д.Ю., francy_2007@mail.ru; Скориков В.Н., skorikov.75@yandex.ru (Воронежский государственный инженерно-технологический университет, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Воронежский государственный университет, Всероссийский научно-исследовательский ветеринарный институт патологии, фармакологии и терапии).

3. Завершен проект РНФ «Исследование и разработка оптического полиметилметакрилатного сенсора для колориметрического определения глюкозы». Разработан простой, удобный и малозатратный способ определения глюкозы в биологических жидкостях глюкозооксидазным методом с использованием наночастиц (НЧ) Ag/Au в полиметакрилатной матрице (ПММ) в качестве хромогенного реагента. Предложенный способ основан на изменении интенсивности полосы поглощения НЧ ПММ в видимой области спектра, что дает возможность его использовать для смартфон-ориентированной количественной оценки концентрации глюкозы в биологических жидкостях. В предлагаемом методе была исключена пероксидаза, которая обычно используется вместе с глюкозооксидазой при определении глюкозы, за счет использования иодид-ионов и наночастиц серебра, которые обладают пероксидазной активностью, что упрощает процесс и стоимость анализа. Значительным преимуществом данного метода по сравнению с известными является использование НЧ Ag/Au на твердой фазе и обработка изображения сенсора на смартфоне, что является хорошей

основой для различных применений за счет их долговременной стабильности, высокой реакционной способности поверхности, чувствительности и простоты в обращении. Наиболее привлекательной системой для определения глюкозы твердофазно-спектрофотометрическим методом является ПММ- Au^0 -Г, так как наблюдается наибольшая чувствительность и более низкий ПО.

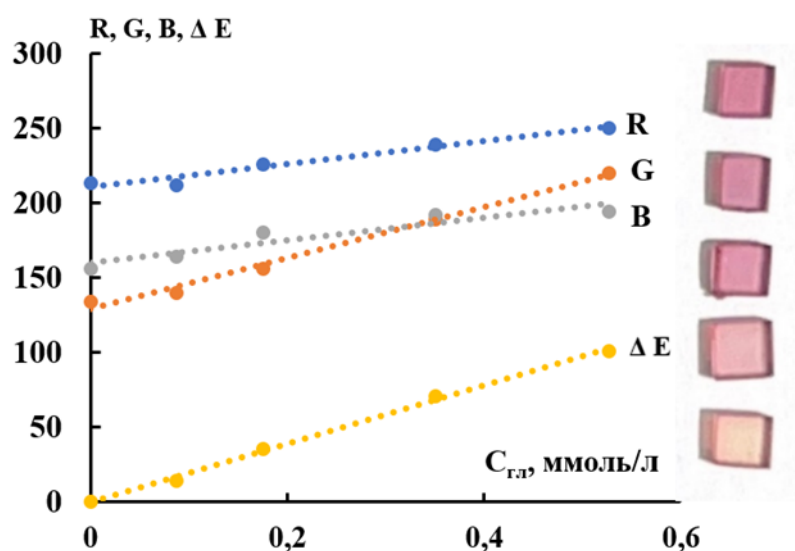


Рис. Градуировочные зависимости для определения концентрации глюкозы с использованием ПММ- Au^0 -Г на смартфоне по интенсивности цветных каналов R (красный), G (зеленый), B (синий) и величине цветового различия ΔE

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

4. Разработана тест-система для диагностики маркеров оксидативного стресса на основе полиметакрилатной матрицы (ПММ). Усовершенствован способ иммобилизации биологически активных молекул в объем полимера, исследовано влияние различий компонентного состава полимерного оптода на сорбционную способность. Для сенсора определения супероксиддисмутазы создан альтернативный вариант визуального/колориметрического определения по адреналинхинону. Полимерная матрица экстрагирует в собственный объем маркер патологии супероксиддисмутазу или малоновый диальдегид из анализируемого образца и препятствует проникновению других антиоксидантов и фоновых веществ анализируемого образца в зону реакции. Таким образом исключается влияние посторонних веществ образца на результат определения, возрастает точность и достоверность определения. Разработан алгоритм сканирования и цифровой обработки изображения

сенсора, а также его интеграции с фото/видео-системой смартфона в режиме реального времени.

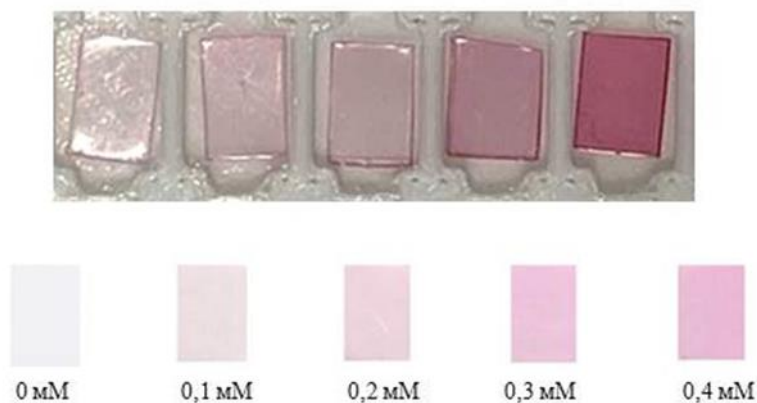


Рис. Цветовая шкала пластин ПММ для колориметрического определения малонового диальдегида

Гавриленко М.А., д.х.н., dce@mail.ru (Национальный исследовательский Томский политехнический университет, отделение химической инженерии).

5. Получены новые тест-средства из нановолокон на основе полиамида-6 (ПА-6) для предварительного сорбционного концентрирования некоторых фенолов в виде их азопроизводных и последующего их цветометрического определения. Предложены подходы к дериватизации фенола и хлорпроизводных по реакциям азосочетания с 4-нитрофенилдиазонием и окислительной конденсации с 4-аминоантипирином для повышения сорбционных характеристик исследуемых фенолов. Проведена сравнительная оценка эффективности двух способов дериватизации. Изучены кинетика сорбции производных фенола, 2-хлорфенола и влияние pH на характер их сорбции. Интерпретированы особенности сорбции производных фенолов на нетканых материалах и соответствующие изотермы сорбции. Приведены примеры количественной оценки содержания фенолов в водных средах посредством математической обработки цифровых изображений окрашенных зон тест-средств. Показано, что предложенные способы могут быть применены для определения фенола и 2-хлорфенола с предварительным концентрированием их дериватизатов нановолоконном ПА-6 в диапазоне 0.2–1.0 мкМ (≈ 0.02 – 0.09 мг/л для фенола, ≈ 0.03 – 0.13 мг/л для 2-хлорфенола) с погрешностью цветометрического определения не более 20%.

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

6. ¹Разработаны способы экспресс-определения некоторых β-лактамных антибиотиков с применением цифровых технологий, в том числе авторского приложения для смартфона. Для определения β-лактамных антибиотиков предложены четыре индикаторные системы: целлюлозная матрица – иммобилизованный реагент (пара-диметиламинобензальдегид, нингидрин, CuSO₄ и реактив Фелинга). Применен цветометрический подход, состоящий в регистрации изменений интенсивностей соответствующих параметров (ΔП) наряду с методами ИК-, видимой, УФ-спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения для оптимизации как условий иммобилизации реагентов на подложку, так и особенностей формирования соответствующих аналитических форм.

Предложены оригинальные методики визуального и цветометрического экспресс-определения некоторых β-лактамных антибиотиков, входящих в перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов медицинского назначения, а именно амоксицилина, цефалексина, цефотаксима, цефуроксима, цефазолина и цефтриаксона для оценки их подлинности на уровне от 0.13 до 16 мг/мл в капсулах, таблетках и порошках.

Разработано авторское приложение для смартфона, позволяющее исследователю в режиме реального времени получать результат определения аналита, которое может быть реализовано для цветометрического экспресс-определения и других аналитов.

Гумская А.В. Экспресс-определение некоторых бета-лактамных антибиотиков с применением цифровых технологий. Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук. Саратов. 2023 с.135. Научный руководитель - Косырева И.В. Защита состоялась 27 июня 2023 года на заседании диссертационного совета 24.2.392.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского»).

²Предложены индикаторные бумаги на основе иммобилизованных на целлюлозную матрицу реагентов (4-диметиламинокоричного альдегида (ДМАКА), 4-диметиламинобензальдегида (ДМАБ) и 3-метокси-4-гидроксибензальдегида (ванилина)) для определения β-лактамного антибиотика цефотаксима.

Для установления оптимальных условий иммобилизации реагентов на твердую матрицу регистрировали значения интенсивностей (изменений

интенсивностей) цветовых параметров при варьировании концентрации реагентов, присутствия и типа ПАВ, пористости бумаги. При визуально-колориметрическом определении цефотаксима предел обнаружения составил 1.0 мг/мл (ДМАКА), 0.12 мг/мл (ДМАБ) и 0.30 мг/мл (ванилин). Цветометрическую обработку изображений тест-средств проводили в программе GIMP (GNU Image Manipulation Program) 2.10. Получены линейные зависимости интенсивностей цветовых параметров моделей RGB, HSV, CMYK от концентрации (lgc) цефотаксима. При цветометрическом определении антибиотика зависимости интенсивностей цветовых параметров от lgc имеют вид: $y = -15 \cdot x + 45$; $r^2 = 0.99$ (цветовой параметр H для ДМАКА); $y = -51 \cdot x + 130$; $r^2 = 0.99$ (параметр V для ДМАБ); $y = 36 \cdot x + 30$; $r^2 = 0.99$ (параметр S для ванилина). Построены линейные зависимости площадей и периметров лепестковых диаграмм индикаторных бумаг для исследованных систем цефотаксим - иммобилизованный реагент от концентрации цефотаксима. Оценку правильности осуществляли с помощью способа «введено-найдено», значения относительной погрешности не превышало 25%. Разработанные тест-средства на основе иммобилизованных ароматических альдегидов рекомендованы для полуколичественного определения цефотаксима.

Кожина Е. С., Тумская А. В., Косырева И. В. ПРИМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ ДЛЯ ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕФОТАКСИМА //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89, № 8. С. 5-11.)

^{1,2}Косырева И.В., i_kosyreva@mail.ru; ^{1,2}Тумская А.В., ²Кожина Е.С. (Саратовский национальный исследовательский университет, Институт химии. Кафедра аналитической химии и химической экологии).

Химические сенсоры и бионические системы на их основе (электронный нос, язык, глаз)

Обзор исследований за 2023 г

Представлено 12 аннотаций из пяти городов (Москва, Воронеж, Липецк, Екатеринбург, Черноголовка), двух классических (МГУ, Воронежский ГУ), трех инженерных и специальных (Воронежский ГУИТ, Липецкий ГТУ, Уральский государственный экономический университет) университетов, двух ведомственных вузов (Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина; Воронежский государственный

медицинский университет им. Н.Н. Бурденко), аффилиции из нескольких институтов РАН (Институт проблем микроэлектроники и особо чистых материалов, Институт тонкой химической технологии, Центр Фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, ГЕОХИ РАН им. В. И. Вернадского). В последние 2-3 года растет уровень кооперации разных вузов и лабораторий НИИ РАН, меняется вектор и доля международного сотрудничества, в том числе второй год упоминается в отчете Воронежский ГУ, Университет промышленности и торговли, факультет пищевых наук и технологий (г. Хошимин, Вьетнам). Число аннотаций работ выросло по сравнению с 2022 годом на 30 %, устойчив междисциплинарный интерес аналитиков, врачей, синтетиков, ориентированных на анализ объектов окружающей среды, топлив, пищевых продуктов, фармпрепаратов, биопроб разной природы.

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

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

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

- **спектральных** сенсорных систем.

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

Указаны публикации приоритетно в российских журналах «Журнале аналитической химии», журнале «Сорбционные и хроматографические процессы», журнале *Life*. Несомненно есть и другие, не получившие отражения в отчетах. Многие результаты получены в рамках грантов РФФИ: для малых групп, молодежных коллективов, что свидетельствует о приоритетности и актуальности работ в этом направлении.

Т.А. Кучменко

Рефераты:

Обзоры

1. Представлен обзор, в котором описаны каталитические свойства лакказы и тирозиназы, а также сообщается о ферментативных и биферментативных сенсорах на основе лакказы и тирозиназы для оценки общего фенольного индекса (ОФИ) в образцах, связанных с *пищей*. В обзоре представлены классификация биосенсоров, иммобилизация фенолоксидаз, функции наноматериалов, каталитический биосенсорный цикл, интерференция, валидация и некоторые другие аспекты, связанные с оценкой ОФИ. Наноматериалы участвуют в процессах иммобилизации, переноса электрона, формирования и усиления сигнала и, тем самым, улучшают производительность биосенсоров на основе фенолоксидаз. Обсуждаются возможные стратегии снижения интерференции в биосенсорах на основе фенолоксидаз, а именно: удаление аскорбиновой кислоты и использование высокоочищенных ферментов. Биосенсоры на основе фенолоксидаз были предложены в качестве альтернативных аналитических устройств для обнаружения фенольных соединений, однако их эффективность при анализе пищевых и растительных матриц подробно не рассматривалась.

Tarasov A., Stozhko N., Bukharinova M., Khamzina E. Biosensors based on phenol oxidases (laccase, tyrosinase, and their mixture) for estimating the total phenolic index in food-related samples // Life. 2023. Vol. 13. No. 2. Art. 291. <https://doi.org/10.3390/life13020291>.

Тарасов А.В., tarasovav@usue.ru (Уральский государственный экономический университет, кафедра физики и химии, научно-инновационный центр сенсорных технологий. Екатеринбург).

Имитационные системы типа «электронный нос»

1. Разработан новый прибор-«диагност» с методологией «электронных носов» на основе массива 8 твердотельных сенсоров и предложен способ оценки состояния работы отдельных органов и систем по запаху кожи. Установлено, что среди ситуационных проблем и реакций организма более, чем 1000 добровольцев (17000 измерений), наиболее чувствительно сенсоры реагируют на ситуации легкого и высокого уровня стресса, спазмы, выброс гормонов при чувствах стресса, страха, эмоциональных расстройствах. Совокупность всей информации позволяет предложить новый метод контроля реакций нервной системы в стрессовых ситуациях по сигналам анализатора

малых концентраций летучих молекул «электронного носа» на основе пьезосенсоров.

Глава в коллективной монографии.

Т. А. Кучменко Т.А., д.х.н., профессор РАН, tak1907@mail.ru; Мураховский И.А., Ivan335522@mail.ru; Менжулина Д.А., darinochka_08@mail.ru (Воронежский государственный университет инженерных технологий; Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко).

2. Обоснован и продемонстрирован подход к созданию устройства для установления фактов грубой фальсификации бензинов путем подмены их части топливом с меньшим октановым числом на основе изучения особенностей сорбции легколетучих соединений из равновесной газовой фазы над бензинами с различным октановым числом (АИ-92, АИ-95) на модификаторах электродов масс-чувствительных сенсоров. Полученные результаты позволили выбрать три наиболее чувствительных и селективных к микропримесям покрытия, по-разному сорбирующих соединения легколетучей фракции бензина. Показана возможность внедрения анализатора газов «электронный нос» на пьезовесах в систему контроля качества топлива для установления факта фальсификации высокооктановых бензинов путем добавления бензина с более низким октановым числом и оценить количество добавки. Для анализа в режиме *in situ* специалистами или необученными пользователями разработан способ, позволяющий максимально просто оценить факт фальсификации при содержании добавки от 6 до 50 об. % с погрешностью не более 12%.

DOI: 10.31857/S0044450222020074 ЖАХ.

Кучменко Т.А., д.х.н., профессор РАН, tak1907@mail.ru; Лисицкая Р.П., lisitskaya_raisa@mail.ru; Шабельский В.С. (Воронежский государственный университет инженерных технологий; Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина)

3. Рассмотрены единичные сенсоры с пьезокварцевым трансдьюсером, как площадка для имитации «электронного носа», повторяющие функцию массива сенсоров. При этом в качестве аналитической задачи выбрана задача покомпонентного определения летучих органических соединений на уровне малых концентраций в биопробах без отбора и подготовки к измерениям. Обосновывается принципиальная возможность применения единичного

сенсора для решения аналитической задачи по отдельному детектированию (распознаванию) паров органических соединений и разных функциональных состояний организма при кратковременном контакте с кожей (60-80 с). Определяющую роль в решении такой задачи играет применение в качестве модификатора электродов пьезокварцевых резонаторов объемных акустических волн фазы биогидроксиапатита массой 2-4 мкг. Предложены новые расчетные кинетические параметры сорбции, которые позволяют с высокой надежностью распознать в смеси биомаркеры многих заболеваний, Сенсор с ГА позволяет отследить наличие молекул, соответствующих патологическим изменениям в работе многих органов и систем, сбоев в функционировании нервной и сердечно-сосудистой систем, оценить реакцию и компенсацию на стресс, голод, усталость. Перспективно применение в качестве простой диагностической и мониторирующей тест-систем для point-of-care диагностики для взрослых и детей.

ЖАХ, 8. 2023 г.

Т. А. Кучменко Т.А., д.х.н., профессор РАН, tak1907@mail.ru; Мураховский И.А., Ivan335522@mail.ru; Менжулина Д.А., darinotchka_08@mail.ru (Воронежский государственный университет инженерных технологий; Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко).

Анализ пищевых продуктов.

1. Разработаны пьезоэлектрические сенсоры на основе МИП-E202 и МИП-E211 и показано, что данные сенсоры чувствительны к определяемому сорбату калия и бензоату натрия. Исследовали влияние состава напитков (глюкоза, лимонная кислота, аспартам, аскорбиновая кислота, красители E102 и E112) на величину аналитического сигнала сенсора при определении сорбата калия и бензоата натрия в модельных растворах. Экспериментально установлено, что частота колебаний пьезосенсора в этих растворах была близка к частоте колебаний пьезосенсора для дистиллированной воды. Это значит, что эти вещества не влияют на определение содержания консервантов в растворе.

Ву Хоанг Иен, преподаватель, yenvh@hufi.edu.vn (Университет промышленности и торговли, факультет пищевых наук и технологий. г. Хошимин. Вьетнам); Зяблов А.Н., д.х.н., профессор, alex-n-z@yandex.ru (Воронежский государственный университет, кафедра аналитической химии).

2. Исследована газовая фаза над пробами сырого молока с помощью пьезосенсоров с композитными покрытиями на основе хитозана, глубоких эвтектических растворителей. Оценено влияние четырех способов предварительной обработки проб молока, связанных с микрофлорой молока, в том числе альтернативные способы пастеризации, на сигналы и расчетные параметры пьезосенсоров. Установлены статистически значимые корреляционные связи между выходными данными пьезосенсоров и физико-химическими или микробиологическими показателями проб сырого молока. Установлено, что обработка проб ультразвуком в наибольшей степени влияет на содержание летучих соединений, связанных с наличием молочной плесени. Построена регрессионная модель с применением регрессии на латентные структуры для прогнозирования общей микробной обсемененности проб молока по выходным данным пьезосенсоров с композитными покрытиями с погрешностью, сравнимой с ошибкой стандартных методов.

Грант РФФ для молодых ученых.

Шуба А.А., к.х.н., an-mishina@yandex.ru; Умарханов Р.У., rus_270487@mail.ru; Богданова Е.В., ek-v-b@yandex.ru, Анохина Е.П., katya_anoh@mail.ru; (Воронежский государственный университет инженерных технологий).

Пилотные исследования новых наноматериалов сенсоров.

1. Изучены условия создания распознающего слоя пьезоэлектрического сенсора на основе полимеров с молекулярными отпечатками сальбутамола и тетрациклина, синтезированных в эмульсии Пикеринга, стабилизированной частицами диоксида кремния и многостенными углеродными нанотрубками. **Полный текст см. раздел Наноаналитика.**

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

2. Продолжены исследования по изучению условий формирования распознающего аффинного слоя пьезоэлектрического сенсора для определения макролидных антибиотиков эритромицина и азитромицина на основе нанокompозитов, включающих многостенные углеродные нанотрубки, наночастицы магнетита и молекулярно импринтированных полимеров, полученных методом «ядро-оболочка». **Полный текст см. раздел Наноаналитика.**

Е.В. Бизина, А.В. Ефросинина, О.В. Фарафонова, Н.И. Золотарева, С.С. Гражулене, Т.Н. Ермолаева. Наноконпозиты на основе многостенных углеродных нанотрубок, наночастиц магнетита и молекулярно импринтированных полимеров «ядро-оболочка» в пьезоэлектрических сенсорах для определения макролидных антибиотиков. ЖАХ, 2023. Т. 78. № 11. С. 1032-1042.

Ермолаева Т.Н., д.х.н., профессор. etn@stu.lipetsk.ru; Фарафонова О.В., ov.farafonova@yandex.ru (Липецкий государственный технический университет, кафедра химии). Гражулене С.С., д.х.н., Grazhule@iptm.ru (Институт проблем микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка).

3. Изучены особенности сорбции гомологических рядов летучих спиртов нормального (C₂-C₆) и изомерного строения, органических кислот (C₁-C₅) и других полярных легколетучих соединений (ЛОС) на тонких пленках композитных покрытий, сформированных тремя способами с различным соотношением фаз, включающих низкомолекулярные и высокомолекулярные биологические активные соединения (холин, таурин, хитозан, казеин, кверцетин), алифатические полиспирты (C₄-C₆), краун-эфиры. Оценены изменения сорбционных характеристик (чувствительность, селективность, скорость и кинетика сорбции) пьезосенсоров с композитными пленками в зависимости от сродства сорбента к воде. Установлены аналитические характеристики детектирования паров ЛОС в водных растворах. Предложен подход для оценки массовой удельной чувствительности микровзвешивания паров веществ композитных покрытий на основе рассмотренных типов сорбентов с определением коэффициентов методом регрессии на латентные структуры с погрешностью 5%.

Грант РФФ для молодых ученых

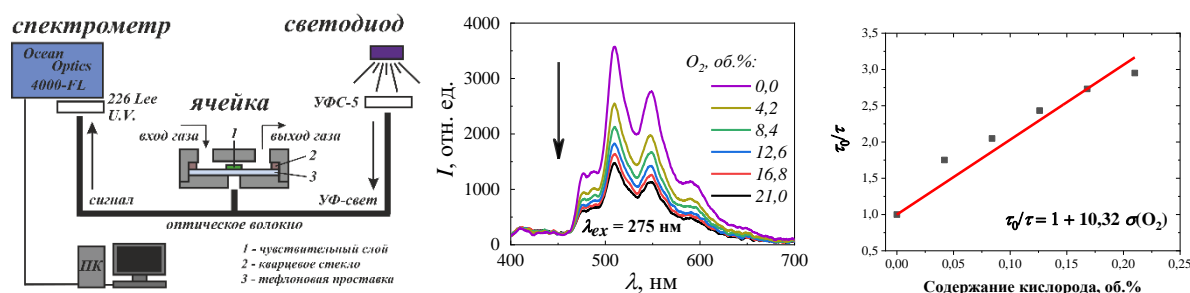
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11571>

Шуба А.А., к.х.н., an-mishina@yandex.ru; Умарханов Р.У., к.х.н., rus_270487@mail.ru; Кучменко Т.А., д.х.н., профессор РАН, tak1907@mail.ru (Воронежский государственный университет инженерных технологий, кафедра физической и аналитической химии).

Оптические (спектральные) сенсорные системы.

1. Продемонстрирована возможность измерения концентрации кислорода в воздухе, используя время жизни фосфоресценции при комнатной температуре (ФКТ) микрокристаллов тройных комплексов нафталин-β-

циклодекстрин–циклогексан. Для этого был разработан и собран макет датчика кислорода. Получена зависимость времени жизни ФКТ микрокристаллов от концентрации кислорода в газовой фазе в координатах Штерна-Фольмера. Время жизни ФКТ комплекса в отсутствие кислорода составило $1,803 \pm 0,001$ с, а при концентрации O_2 21% – $0,611 \pm 0,002$ с. Константа Штерна-Фольмера K_{sv} составила $10,32 \pm 0,02$, а константа тушения фосфоресценции $k_q = 5,72 \pm 0,03$ с⁻¹. Предел обнаружения кислорода – 0,03 об.%. Результаты исследования могут быть использованы для создания *простых и эффективных оптических датчиков кислорода на основе чисто органических комплексов.*



Ионов Д.С., Dmitriy.ionov@gmail.com Центр Фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, лаборатория мультифункциональных супрамолекулярных систем. Москва).

Наноаналитика

В 2023 году число отчетов в разделе «Наноаналитика» увеличилось до 16 против 13 в 21-22 годах. Как и в прежние 2 года отчеты прислали 9 групп исследователей, однако появились 4 новые группы (Проскурнин М.А., Карцова Л.А., Сапрыкин А.И. и Кучменко Т.А.). Это свидетельствует о расширении географии и тематики исследований с применением нанообъектов и нанотехнологий. Так группа Проскурнина М.А. впервые описала применение термолинзовой спектроскопии для определения и оценки размера частиц микро- и нанопластика. В группе Карцовой Л.А. проведена обработка внутренних стенок капилляра в капиллярной электрохроматографии наночастицами золота заданного размера, модифицированными хиральным селектором альбумином, с применением катионного полиэлектролита полидиаллилдиметиламмоний хлорида и полилизина, позволившая

сформировать трех- и пятислойные покрытия стенок капилляра, который применили для разделения энантиомеров триптофана и пропранолола. В лаборатории Сапрыкина А.И. разработана методика нанесения пленок и наночастиц золота и серебра на поверхность титановых имплантатов, позволившая достигнуть выраженных антибактериальных свойств. В группе Горячевой И.Ю. разработаны наносенсоры, основанные на тушении флуоресценции легированных CdZnSeS/ZnS квантовых точек для оперативного обнаружения доксорубина в плазме крови до 0,03 мкг/мл.

Можно полагать, что в области наноаналитики в России работает не менее 14-15 научных групп.

С.Н. Штыков

1. ¹Синтезированы магнитные наночастицы (МНЧ) магнетита, модифицированные катионными полиэлектролитами: хитозаном (ХТЗ), полиэтиленимином (ПЭИ) и катионным ПАВ, цетилтриметиламмония бромидом (ЦТАБ). Методом ПЭМ показано, что исходный средний размер МНЧ (7.5 нм) при модификации уменьшается до 5.3; 5.3 и 5.1 нм, соответственно. Дзета-потенциал МНЧ Fe₃O₄@ХТЗ 34±2 мВ; Fe₃O₄@ПЭИ 26±3 мВ; Fe₃O₄@ЦТАБ 20±2 мВ. Изучено влияние кислотности среды и построены зависимости величины дзета-потенциала в интервале рН 3-11. Найдены условия 95-98%-ной сорбции (рН, масса МНЧ, время контакта, концентрация красителя) трех пищевых азокрасителей на всех видах модифицированных МНЧ отдельно и при совместном присутствии по 2 или три красителя, найдены условия десорбции (0.1 М гидроксид натрия). Найдены количественные характеристики сорбции (коэффициент концентрирования, коэффициент распределения красителей при извлечении из воды. Оценена возможность определения компонентов смесей двух и трёх азокрасителей после сорбции на МНЧ и десорбции без их разделения хемометрическим методом ПЛС1 и после разделения методом ВЭЖХ. Расчеты и обработку данных проводили по программе Microsoft Excel с надстройками. Для получения конечного результата были созданы матрицы данных, в которые входили измеренные электронные спектры поглощения водных растворов азокрасителей и их концентрации. Исходные матрицы данных состояли из обучающего и тестового наборов. Анализ спектров поглощения смесей азокрасителей показал, что наиболее информативной областью является диапазон 360-630 нм для смесей E102:E122 и E122:E124, 330-570 нм – E110:E102, 360-650 нм E122:E124:E129. Построена

математическая модель для ПЛС1. Разработаны методики определения красителей в их смеси с использованием сорбционно-фотометрического метода и ПЛС1 и метода ВЭЖХ. Показано, что метод ПЛС1 может быть использован для определения двух красителей в их смеси после десорбции с МНЧ, так как различия между результатами фотометрического определения статистически не отличаются от таковых для метода ВЭЖХ.

²Синтезированы МНЧ размера 12 ± 2 нм, модифицированные анионным полиэлектролитом полиакриловой кислотой (ПАК), образующей анионы при рН более 6, и анионным ПАВ додецилсульфатом натрия (ДДС), образующим в растворе анионы при рН более 2. МНЧ охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, динамического рассеяния света, термогравиметрии, магнитной восприимчивости. Выявлено, что МНЧ при модификации ДДС в интервале рН 3 – 11 изменяют дзета-потенциал в интервале от -5 до -35 мВ, а при модификации ПАК от $+5$ до -32 мВ. Оценено влияние массы сорбента, природы и концентрации красителей ксантенового ряда основного типа (родамин С (РС), родамин 6Ж (Р6Ж) и кристаллический фиолетовый (КФ)) и кислотного типа (флуоресцеин (ФЛ), эозин (ЭО) и эритрозин (ЭР)), времени перемешивания, рН среды на степень извлечения этих красителей из водного раствора на магнетите, модифицированном ПАК, а красителей основного типа и на МНЧ-ДДС. Установлено, что МНЧ, модифицированные ПАК, извлекают при рН 4 менее 20 % РС, при рН 10 65-70 % Р6Ж и 85-90 % КФ в то время как МНЧ, модифицированные ДДС, в этих условиях извлекают 90-95 % красителей. Найдены количественные характеристики сорбции (степень извлечения, коэффициент концентрирования, коэффициент распределения красителей. С привлечением моделей Ленгмюра и Фрейндлиха сделана оценка механизма сорбции красителей. Показано, что модель Ленгмюра лучше описывает сорбцию РС и КФ на МНЧ-ДДС, а модель Фрейндлиха для КФ на МНЧ@ПАК. Смесь 2 М СНЗСООН и ацетонитрила (1:5) наиболее эффективна и позволяет десорбировать с поверхности МНЧ 96-99% основных красителей. Установлены оптимальные условия сорбции флуоресцеиновых красителей на МНЧ-ПАК: рН = 3,0; 3,0-4,0; 3,0-5,0, масса сорбента – 2,1; 4,2 и 29 мг, время перемешивания 10 минут, концентрация красителя – от $9 \cdot 10^{-7}$ до $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л для ЭР, ЭО и ФЛ, соответственно. Сравнение изотерм адсорбции показало, что модель изотермы Фрейндлиха подходит для прогнозирования поведения процесса адсорбции по сравнению с моделью Ленгмюра; адсорбция является полислоистой. Установлено, что для десорбции ЭР, ЭО, и ФЛ необходимо

использовать 3-4 мл 0,1 М NaOH. Впервые показано, что сорбция кислотных красителей флуоресцеинового ряда возможна на сорбенте, модифицированном полиэлектролитом анионного типа, при которой исключается действие электростатического взаимодействия; в связи с этим предполагается, что механизм сорбции определяется двумя факторами: гидрофобным взаимодействием и возможностью образования водородных связей красителей с ПАК. Таким образом на степень извлечения анионными формами МНЧ@ПАК и МНЧ@ДДС влияет природа красителя, в частности заряд его иона, структура молекулы и её гидрофобность.

³Синтезированы магнитные наночастицы (МНЧ) магнетита, поверхность которых функционализована катионным полиэлектролитом полиэтиленимином (ПЭИ). Средний размер МНЧ Fe₃O₄@ПЭИ, согласно методу ПЭМ, составил 12±2 нм, а величина дзета-потенциала +37±2 мВ. Сорбент охарактеризован методами ИК-Фурье спектроскопии, термогравиметрического анализа, порометрии и магнитной восприимчивости. Найдены условия 96-99%-ной сорбции из водных растворов (рН, масса МНЧ, время контакта, концентрация красителя) двух пищевых азокрасителей E110 и E122. Установлено, что наибольшая степень извлечения E110 достигается в интервале рН 4-6, а E122 при рН 4-7 при массе сорбента 1,4 мг, концентрации азокрасителей 10 мкмоль/л и времени контакта фаз 5 минут. Полная десорбция действием 0,1 М гидроксида натрия происходит в течении 6 мин при объеме элюента 4 мл. Показано, что сорбент Fe₃O₄@ПЭИ может быть регенерирован и использован до 6 раз. Разработана методика сорбционно-спектрофотометрического определения указанных красителей и проанализировано содержание E122 в напитках «Ионика» и «Double You», а также в оболочке желатиновой капсулы лекарственного препарата Витамина Е, относительное стандартное отклонение не превышало 4%. Правильность контролировали определением красителей прямым спектрофотометрическим методом, статистически значимого различия результатов с разработанным методом не обнаружено.

^{1,2,3}Штыков С.Н., д.х.н., профессор, shtykovsn@mail.ru ; ^{1,2}Казиминова К.О., ³Аширова В.И. (Саратовский государственный университет, кафедра аналитической химии и химической экологии).

2. ¹Разработана «зеленая» методика синтеза квантовых точек (КТ) сульфида кадмия в различных полимерных оболочках природных (декстрин, хитозан) и синтетических (поливинилпирролидон (ПВП), поливиниловый

спирт (ПВС)). Оценены спектральные, физические (размер, стабильность) свойства квантовых точек в разных оболочках. Изучены их спектральные и сорбционные свойства в парах аналитов – летучих органических соединений (ЛОС) – на бумажных носителях и пьезосенсорах. В качестве перспективного направления работы выбран вариант введения в оболочку дополнительных реагентов, изменяющих средство фаз к ЛОС и меняющих визуальный отклик систем. Даже в отсутствие визуально фиксируемого отклика получаемые КТ влияют на свойства газовых пьезосенсоров в системах «электронный нос» за счет повышения стабильности, времени жизни и селективности детектирования ЛОС в смеси.

Грант РФФ 23-23-00609.

²Изучены сорбционные свойства квантовых точек CdS, полученных по методике, улучшенной «зеленой химии», со стабилизирующей чистой и модифицированной родамином бЖ оболочками из хитозана. Оценивали избирательность фаз по отношению к летучим органическим соединениям разных классов. Относительную избирательность и чувствительность взвешивания паров на разных фазах оценивали по параметрам $A(i/j)$, показывающим, во сколько раз отличаются сорбционные свойства фаз CdS в слое хитозана без и с добавлением родамина бЖ. Установлено, что вещества, входящие в одну группу избирательности по показателям $A(i/j)$, например, вода и этанол, имеют разные скорости сорбции их паров. Модификация хитозана родамином бЖ изменяет сорбционные свойства квантовых точек в хитозане, что может быть применено для инжиниринга новых сорбентов для сенсорных систем. Предложены простые алгоритмы решения задач распознавания паров летучих соединений, которые традиционно не решаются при анализе с применением приборов «электронный нос»: не только распознавать сложные смеси летучих соединений, но и частично решать задачу по идентификации отдельных компонентов в пробах.

DOI:10.15826/analitika.2023.27.3.00X AuK; Грант РФФ 23-23-00609

^{1,2}Кучменко Т.А., д.х.н., профессор РАН, tak1907@mail.ru; ^{1,2}Умарханов Р.У., rus_270487@mail.ru; ¹Копаева А.Г., ^{1,2}Звягина О.В. (Воронежский государственный университет инженерных технологий, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН).

3. Разработаны аналитические наносенсоры, основанные на тушении флуоресценции легированных CdZnSeS/ZnS квантовых точек для оперативного обнаружения доксорубицина (DOX). Доксорубицин широко

используется в химиотерапии в качестве противоопухолевого препарата, при этом он обладает высокой кардио-, нейро- и цитотоксичностью. По этой причине непрерывный мониторинг концентрации доксорубина в биологических жидкостях и тканях важен для разработки персонализированных протоколов для химиотерапии. В настоящее время большинство методов определения концентрации DOX являются сложными и дорогостоящими. Детектирование осуществляется на основе снижения флуоресценции наносенсора в присутствии доксорубина. Чтобы повысить эффективность тушения наносенсора, были тщательно изучены спектральные особенности квантовых точек и доксорубина. Показана сложная природа тушения флуоресценции квантовых точек в присутствии доксорубина. В оптимизированных условиях разработанные наносенсоры прямого определения DOX в плазме крови позволяют определять его низкие концентрации (вплоть до 0,03 мкг/мл).

Mescheryakova S.A., Matlakhov I.S., Strokin P.D., Drozd D.D., Goryacheva I.Yu., Goryacheva O.A., Fluorescent alloyed CdZnSeS/ZnS nanosensor for doxorubicin detection, Biosensors 2023, 13, 596. <https://doi.org/10.3390/bios13060596>

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

4. Аналитическое сопровождение процесса нанесения наночастиц серебра и золота на различные поверхности. Для создания медицинских имплантатов с поверхностями, обладающими многофункциональными свойствами (в том числе антибактериальными за счет ионов серебра), необходим контроль количества наносимых металлов и динамики их высвобождения. Выполнено аналитическое сопровождение процесса нанесения пленочных гетероструктур и наночастиц золота и серебра на поверхности титанового сплава и полиэфиркетона, армированного углеродным волокном. Установлены зависимости поверхностных концентраций золота и серебра от способа нанесения пленочных гетероструктур. Изучена динамика высвобождения ионов серебра в раствор натрий-фосфатного буфера из гетероструктур Ag/Ti, Ag/Ir/Ti, Ag/Pt/Ti. Полученные данные позволят разработать методику нанесения пленок и наночастиц металлов на поверхность имплантатов и достигнуть выраженных антибактериальных свойств.

Гусельникова Т.Я., к.х.н.; Цыганкова А.Р., кхн (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. Аналитическая лаборатория, Новосибирск).

5. Синтезированы цитрат-стабилизированные наночастицы золота (*цНЧЗ*) заданного размера по методу Фримана. Проведена их поверхностная модификация хиральным селектором альбумином (БСА). Полученные *цНЧЗ* и *цНЧЗ-БСА* охарактеризованы методами спектрофотометрии, СЭМ и динамического светорассеяния. Сформированы трехслойные и пятислойные покрытия стенок кварцевого капилляра с применением полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДАДМАХ; он обладает высокой молекулярной массой и не зависящим от значения рН положительным зарядом) и полилизина (ПЛЛ) в качестве связующих слоев: ПДАДМАХ- БСА, *цНЧЗ-БСА*, *цНЧЗ* с последующей постфункционализацией альбумином на поверхности капилляра (Рис.1) и ПЛЛ-*цНЧЗ*-ПЛЛ-*цНЧЗ*-БСА. Установлен рабочий диапазон рН сформированных покрытий и получены СЭМ-снимки внутренней поверхности модифицированных капилляров (Рис. 2). Показана перспективность такого подхода для разделения энантиомеров триптофана и пропранолола. Покрытия стабильны (до 120 аналитических циклов) обеспечивают низкие пределы обнаружения индивидуальных энантиомеров (до 30 мкг/мл).

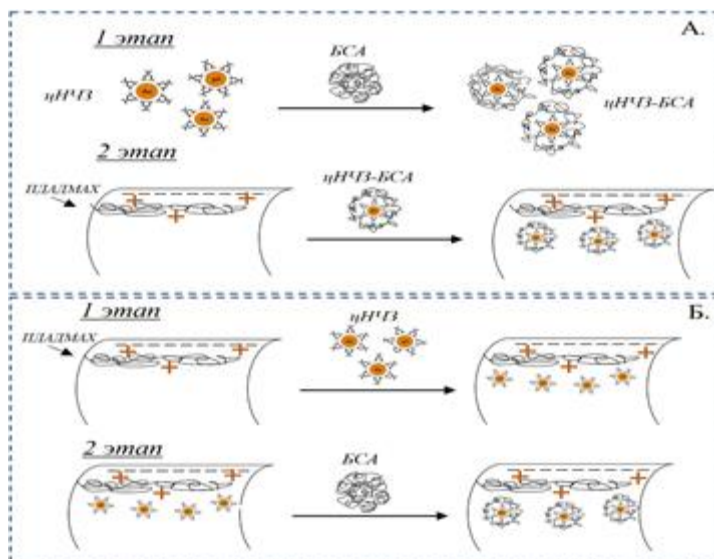


Рис. 1 Два подхода к формированию покрытия стенок кварцевого капилляра: **А.** *цНЧЗ-БСА* с предварительным получением модифицированных наночастиц золота; **Б.** *цНЧЗ* с проведением внутрикапиллярной постфункционализации БСА.

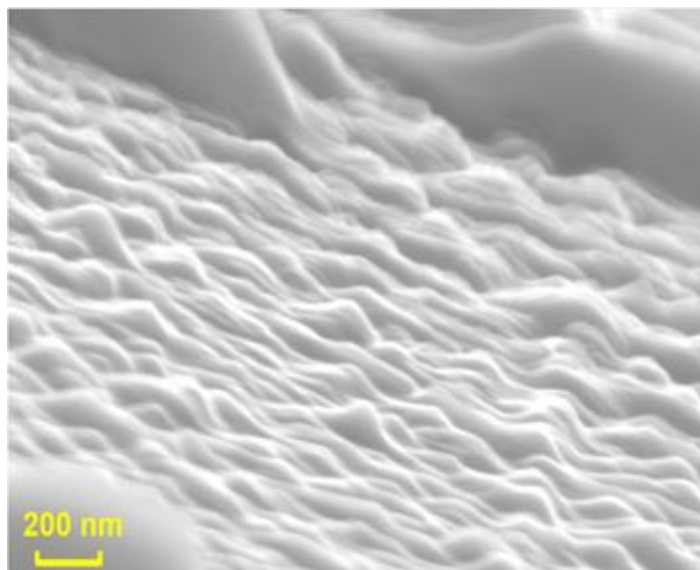


Рис. 2 СЭМ-снимок внутренней поверхности капилляра с пятислойным покрытием (30 нм) PLL-цНЧЗ-PLL-цНЧЗ-БСА

Multilayer coatings based on gold nanoparticles and polymers with bovine serum albumin as a functional layer for the chiral separation in capillary electrochromatography. Journal of Separation Science DOI: 10.1002/jssc.202300864.

Д. В. Макеева, К. С. Антипова, Е. В. Соловьева, В. П. Моргачева, Е. А. Колобова, Л. А. Карцова. Полислойные покрытия на основе стабилизированных цитратом наночастиц золота и полидиаллилдиметиламмоний хлорида для электрофоретического разделения карбоновых кислот // Журнал аналитической химии. 2023 (78(3)) 241-252.

Карцова А.А., д.х.н., профессор, kartsova@gmail.com; Макеева Д.В.. к.х.н., dasha.dzema@gmail.com (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии; кафедра органической химии).

6. Изучено влияние наночастиц серебра и мицелл ПАВ при совместном присутствии на интенсивность сигнала сенсibilизированной флуоресценции комплекса норфлоксацина с ионом Tb³⁺. Показано, что интенсивность собственной флуоресценции норфлоксацина и его комплекса с ионами Tb³⁺ в присутствии наночастиц серебра незначительно уменьшается. Установлено, что в присутствии мицелл додецилсульфата (ДДС) происходит модификация поверхности наночастиц серебра, которая сопровождается изменением ζ-их потенциала. Добавки модифицированных ДДС наночастиц серебра к водным

растворам хелата тербия способствуют возрастанию интенсивности сенсibilизированной флуоресценции в 11 раз. Увеличение эффективности внутримолекулярного переноса энергии в комплексе Tb³⁺ с норфлоксацином в присутствии наночастиц серебра и мицелл додецилсульфата позволило предложить способ флуориметрического определения антибиотика в природной воде. Разработан флуориметрический способ определения норфлоксацина в диапазоне концентраций $2 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-5}$ М, основанный на образовании комплекса антибиотика с ионами Tb³⁺ в присутствии наночастиц серебра и мицелл ДДС. Уравнение градуировочного графика $y = 1.0 \times 10^7 x - 1.0$; $R^2 = 0.991$, предел обнаружения 5×10^{-8} М (3 σ).

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

7. Композитный материал на основе треугольных нанопластинок серебра (ТНП Ag) и пенополиуретана предложен для химического анализа. Обоснованы перспективы его применения в твердофазно-цветометрическом определении органических тиолов. Обнаружено, что агрегация ТНП Ag под действием тиолов проявляется уменьшением полосы локализованного поверхностного плазмонного резонанса и ее значительным уширением. Спектральные изменения, сопровождающие процесс, можно зарегистрировать с помощью бытовых цветорегистрирующих устройств или визуально. Изучены четыре тиола, отличающиеся по своим функциональным группам. Установлено, что их пределы обнаружения увеличиваются в ряду цистеамин < 2-меркаптоэтанол < цистеин = 3-меркаптопропионовая кислота и достигают 50, 160, 500 и 500 нмоль/л, соответственно. Продемонстрирована применимость разработанного подхода при анализе фармацевтических препаратов и пищевых продуктов.

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

8. Для самого распространенного термооптического метода, термолинзовой спектроскопии, на основе разработанного подхода к описанию фототермических эффектов в дисперсных системах и неравномерно поглощающих объектах, показаны возможности определения частиц

микропластика и нанопластика и оценки их размера. Вместе с количественным определением целевых веществ возможно с достаточной точностью как определять температуропроводность (как следствие, теплопроводность) объекта в целом, так и оценивать тепловые характеристики дисперсных частиц. Это возможно за счет одновременного анализа времяразрешенных динамических и стационарных сигналов. Этот подход применен для оценки характеристик водных дисперсий наночастиц, при этом за счет различия в характеристических временах процессов можно различать фото- и термоиндуцированные процессы. Продемонстрированы возможности динамической (корреляционной) термолинзовой спектроскопии (аналог спектроскопии динамического рассеяния света для фототермических явлений) и двумерных корреляционных термолинзовых измерений.

Проскурнин М.А., д.х.н., профессор РАН, proskurnin@gmail.com; Хабибуллин В.Р., vladhab1995@gmail.com (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии, лаборатория спектроскопических методов анализа).

9. Продолжены исследования условий формирования распознающего аффинного слоя пьезоэлектрического сенсора для определения макролидных антибиотиков эритромицина и азитромицина на основе нанокompозитов, включающих многостенные углеродные нанотрубки, наночастицы магнетита и молекулярно импринтированных полимеров, полученных методом «ядро-оболочка». В качестве ядер использовали частицы диоксида кремния, на поверхности которых путем свободнорадикальной полимеризации или золь-гель методом синтезировали молекулярно импринтированную макролидами оболочку. Размер ядер и наночастиц полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО) определяли методом атомно-силовой микроскопии, а плотность и однородность слоя на поверхности магнитных углеродных нанокompозитов (МУНК) – методом пьезокварцевого микровзвешивания. Формирование распознающего слоя сенсора осуществляли под действием внешнего магнитного поля. Зависимость аналитического сигнала сенсора на основе ПМО@SiO₂/МУНК от концентрации линейна в диапазоне 5–160 мкг/мл для азитромицина и 10–160 мкг/мл для эритромицина, а с распознающим слоем на основе SiO₂@SiO₂/МУНК в интервале концентраций 20–400 мкг/мл для эритромицина.

Е. В. Бизина, А. В. Ефросинина, О. В. Фарафонова, Н. И. Золотарева, С. С. Гражулене, Т. Н. Ермолаева. Нанокompозиты на основе многостенных углеродных нанотрубок, наночастиц магнетита и молекулярно

импринтированных полимеров «ядро-оболочка» в пьезоэлектрических сенсорах для определения макролидных антибиотиков. ЖАХ, 2023. Т. 78. № 11. С. 1032-1042).

Изучены условия создания распознающего слоя пьезоэлектрического сенсора на основе полимеров с молекулярными отпечатками салбутамола и тетрациклина, синтезированных в эмульсии Пикеринга, стабилизированной частицами диоксида кремния и многостенными углеродными нанотрубками. Предложены способы синтеза частиц диоксида кремния и установлено влияние их размеров на стабильность предполимеризационной смеси. Отмечено влияние ПАВ различной природы (неионных – Tween 20, анионных – додецилсульфат натрия, катионных – тетраэтиламмония бромид) на устойчивость эмульсии Пикеринга. Показана зависимость количества поверхностных молекулярных отпечатков в полимерном слое от соотношения концентраций реагентов в полимеризационной смеси (шаблон – салбутамола/тетрациклин, функциональный мономер – метакриловая кислота, кросс-мономер – этиленгликольдиметакрилат. В качестве инициатора полимеризации применяли азобисизобутиронитрил. Максимальная концентрация поверхностных молекулярных отпечатков ($0,0325 \text{ мкмоль/см}^2$) достигается при мольном соотношения шаблон:функциональный мономер:кросс-мономер 1:4:30. Предложен состав регенерирующего раствора (раствор уксусной кислоты и этанола в воде), обеспечивающий максимальное извлечение шаблона из структуры полимера. Зависимость аналитического сигнала сенсора линейна в диапазоне 20-500 мкг/мл для салбутамола и 150 мкг/мл для тетрациклина.

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

Хеометрика. Математизация химического анализа

Современные методы хеометрики все более активно используются в работах российских ученых. Наряду с традиционными приложениями методов многомерной статистики к анализу сложных слабоселективных аналитических сигналов в химической сенсорике, спектроскопии, хроматографии, в 2023 году отечественные аналитики отметились рядом работ, посвященных теоретическим аспектам этой области: созданию новых методов обработки многомерных данных (в том числе, модифицированных под специфику сигналов, получаемых от конкретного

типа аналитических инструментов), метрологическим вопросам, проблемам валидации математических моделей. Традиционно высок интерес к использованию хемометрических подходов в обработке результатов измерений в сложных многокомпонентных образцах биологической природы.

Д.О. Курсанов

1. В работе представлена новая методология оценки предела обнаружения и других связанных с ним параметров в качественном анализе. Оценка предела обнаружения важна в особых случаях, когда небольшое количество запрещенного ингредиента может существенно повлиять на качество продукта или присутствие даже небольшого количества постороннего аналита является значимым. Подход основан на недавно введенном понятии аналитического сигнала в качественном анализе, называемом классификационным аналитическим сигналом (CAS). Подробный алгоритм расчета возможности обнаружения для одноклассовой классификации методом Data-Driven Soft Independent Modeling of Class Analogy (DD-SIMCA) описан и проиллюстрирован на двух реальных примерах. В обоих примерах рассматриваются случаи, когда обнаружение низких концентраций аналитов является важным, и некоторые образцы должны рассматриваться как несоответствующие требованиям. В первом случае речь идет о фальсификации пшеничной муки тальком, при этом образцы были специально подготовлены с различными концентрациями аналита. Во втором случае используется общедоступный набор данных, посвященный оценке содержания тетрациклина в сыворотке крови. Последний случай используется для сравнения пределов обнаружения, рассчитанных с помощью многомерной калибровки, с пределами обнаружения, полученными для качественного анализа.

Microchemical Journal, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.109490>

Представлен метод многоблочной классификации, основанный на управляемом данными мягком независимом моделировании классовых аналогий (DD-SIMCA). Для совместного анализа данных, полученных с помощью различных аналитических приборов, используется высокоуровневый подход к слиянию данных. Предложенная методика слияния очень проста. В ней используется кумулятивный аналитический сигнал, который представляет собой комбинацию результатов отдельных классификационных моделей, при этом можно объединить любое количество блоков. Несмотря на то, что высокоуровневое слияние в конечном итоге приводит к созданию довольно сложной модели, анализ частичных

расстояний позволяет установить значимую связь между результатами классификации и влиянием отдельных образцов и отдельных аналитических инструментов. На двух реальных примерах демонстрируется применимость многоблочного алгоритма и согласованность многоблочного метода с его предшественником, обычным DD-SIMCA.

Analytica Chimica Acta, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2023.341328>

Предложено обобщение Прокрустовой перекрестной валидации - недавно представленного подхода к валидации хемометрических моделей. Обобщенный подход быстрее своего предшественника на несколько порядков и может быть использован для валидации более широкого круга моделей. Кроме того, он предоставляет новые инструменты для исследования неоднородности набора данных, качества кросс-валидационных разбиений, наличия выбросов и т.д. В статье описаны методологические аспекты обобщенного подхода, основанного на использовании правил Прокруста, математические предпосылки, а также представлены практические результаты, полученные на реальных химических наборах данных при построении многомерных регрессионных моделей.

Analytica Chimica Acta, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2023.341096>

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

2. Оптимизация технологических процессов с помощью математических методов является неотъемлемой частью развития науки и техники. В работе сообщается о применении функции желательности Харрингтона для многофакторной оценки стабильности квази-электродов сравнения в растворе с переменным содержанием ферро- и феррицианид ионов ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$). Экспериментальный дизайн модулирует процесс потенциометрической оценки антиоксидантной активности с использованием медиаторной системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ и нацелен на определение четырех количественных переменных потенциометрического отклика. Экспериментально определенные параметры экспоненциально преобразуются в значения желательности, а затем пересчитываются в общую оценку желательности с использованием среднего геометрического. Полученные результаты демонстрируют применимость функции желательности Харрингтона для выбора оптимальных условий изготовления квази-электродов сравнения, обеспечивающих их наилучшую стабильность.

Tarasov A., [Zavorokhina N.](#), [Stozhko N.](#) *Application of the desirability function for multivariate stability assessment of quasi-reference electrodes // AIP Conference Proceedings. Vol. 2812. No. 1. Art. 020093. <https://doi.org/10.1063/5.0161312>.*

Тарасов А.В., tarasovav@usue.ru (Уральский государственный экономический университет, научно-инновационный центр сенсорных технологий, кафедра физики и химии. Екатеринбург).

3. Рассматриваются вопросы использования односенсорного анализатора газов и изучение возможности получения информации о здоровье человека путем анализа участка кривой сорбции с помощью методов классификации и сокращения размерности. Предложен алгоритм расчета показателей здоровья, по которым описывается общее состояние здоровья человека.

На примере анализа запаха кожи человека продемонстрированы возможности нового программного обеспечения. Представлены алгоритмы расчета скорости изменения массы молекул летучих веществ на сенсоре, определения меток состояния человека. Программное обеспечение включает расчет характеристик и визуализацию их наборов для удобного восприятия необученными пользователями. Программное обеспечение позволяет быстро обработать данные от прибора, представить возможные причины отклонения состояния от среднестатистической нормы. Необученные пользователи легко воспринимают информацию без сложной обработки многомерных данных.

DOI: 10.21667/1995-4565-2023-85-158-169.

Кучменко Т.А., д.х.н., профессор РАН, tak1907@mail.ru; Мураховский И.А., Ivan335522@mail.ru; Коробова Л.А., lyudmila_korobova@mail.ru; Менжулина Д.А., darinochka_08@mail.ru (Воронежский государственный университет инженерных технологий, кафедра физической и аналитической химии, кафедра ИТМиУ; Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко).

4. Проанализированы преимущества характеристик малых выборок данных (результаты параллельных определений) не средними арифметическими значениями и их стандартными отклонениями, а редко используемыми на практике средними хронологическими величинами и соответствующими модифицированными стандартными отклонениями.

Зенкевич И.Г., д.х.н., профессор, izenkevich@yandex.ru (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии; кафедра органической химии).

5. Проведен анализ современной литературы по использованию методов оптической спектроскопии в сочетании с хемометрической обработкой данных для определения границ раковых опухолей во время хирургического вмешательства. Спектроскопические методы, разработанные в аналитической химии, стали важной частью медико-биологических исследований. Оптическая спектроскопия широко применяется в работах, посвященных диагностике, терапии и хирургии онкологических заболеваний. Быстрое получение спектров, широкий спектр коммерчески доступных спектрометров и волоконной оптики, минимальная инвазивность лежат в основе применения оптических спектрометров для интраоперационного определения краев опухоли. В обзоре рассмотрены ключевые моменты в разработке спектроскопических инструментов для интраоперационного определения краев резекции. Особое внимание уделено экспериментальным схемам и результатам хемометрического анализа данных.

Trends In Analytical Chemistry, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.116955>.

Предложен способ потенциометрических мультисенсорных измерений без электрода сравнения. Идея основана на использовании "перекрестных потенциалов", измеренных относительно каждого конкретного электрода мультисенсорного массива и их последующей хемометрической обработке. В таком подходе каждый датчик по очереди становится псевдо-электродом сравнения, поэтому общая схема измерений схожа с традиционной прямой потенциометрией. Основное отличие от прямой потенциометрии заключается в обработке большего объема данных, для чего привлекаются хемометрические методы. Эффективность применения способа перекрестных потенциалов была продемонстрирована на примере анализа нескольких модельных и реальных образцов биологических жидкостей. Показано, что точность предложенного подхода, как минимум, не уступает точности традиционной мультисенсорной потенциометрии с использованием электрода сравнения, а в некоторых случаях превосходит ее в два раза, что доказывает перспективность предложенного способа измерений. Предложенный подход позволит миниатюризировать мультисенсорные потенциометрические системы за счет исключения из них электрода сравнения, что может найти

широкое применение, в первую очередь, в биомедицинских исследованиях, где требуется проводить анализ в малых объемах образцов.

Sensors and Actuators B: Chemical,
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134269>.

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

6. Количественное определение содержаний элементов в рентгенофлуоресцентном анализе (РФА) осложнено влиянием матричных эффектов. Их вид, интенсивность и вклад в регистрируемые спектры сильно отличаются для образцов различного химического состава. Для решения этой проблемы используются два основных подхода: метод фундаментальных параметров и методы, основанные на построении регрессионных моделей. Метод фундаментальных параметров имеет относительно низкую точность и зачастую рассматривается как метод полуколичественного анализа. Вторая группа методов учета матричных эффектов (коррекция по интенсивности, коррекция по концентрациям, метод стандарта фона и т.д.) требует построения градуировочной модели в рамках одного конкретного типа объекта. Это существенно увеличивает трудоемкость РФА при анализе объектов различного состава, поскольку каждый тип объекта требует своей отдельной градуировочной модели. Недавно нами был предложен новый метод учета матричных эффектов в РФА, который основан на сочетании способа коррекции по интенсивностям и метода проекций на латентные структуры. Одним из преимуществ данного метода является возможность учета неограниченного количества корректирующих коэффициентов, что, теоретически, может дать возможность построения единой градуировки для разных типов образцов. Это предположение было проверено на примере построения единых градуировочных моделей для определения ряда элементов в разнотипных образцах - руд и сталей. Показано, что эффективность предлагаемого подхода превосходит традиционный способ фундаментальных параметров.

Applied Sciences. <https://doi.org/10.3390/app13095415>

Количественный анализ химического состава облученного ядерного топлива (ОЯТ) в процессе его хранения и переработки является чрезвычайно сложной аналитической задачей. Во-первых, эти образцы являются высокорadioактивными и для ограничения радиационной нагрузки на

персонал они должны пройти через многоступенчатое разбавление. Во-вторых, элементный состав ОЯТ очень сложен и включает почти половину всех известных элементов в различных химических формах. В-третьих, растворы переработки ОЯТ обычно содержат высокую концентрацию азотной кислоты. По этим причинам количество доступных аналитических инструментов для изучения элементного состава сильно ограничено. В настоящее время большинство анализов проводится с использованием методов абсорбционной/эмиссионной спектроскопии на основе индуктивно связанной плазмы (ICP-AES/OES) и масс-спектрометрии. Эти методы обеспечивают очень высокую чувствительность и селективность, и реализуются в промышленных масштабах на реальных радиохимических предприятиях. Однако они требуют сложных протоколов отбора проб и разбавления для минимизации радиационной нагрузки на персонал и обеспечения нормального функционирования приборов. Результатом этого является очень длительный аналитический процесс, который не может быть реализован в режиме on-line. Существует острая необходимость в разработке методов анализа, которые обеспечивали бы дистанционное количественное определение элементов в режиме реального времени в ОЯТ и в технологических растворах цикла его переработки. В работе предлагается новый подход, основанный на регистрации рентгенофлуоресцентного излучения образцов ОЯТ, индуцированного радиоактивностью продуктов деления. Условия возбуждения рентгеновского излучения, очевидно, будут отличаться от образца к образцу; кроме того, результирующие спектры будут представлять собой сложную суперпозицию многочисленных сигналов рентгеновской флуоресценции различной природы и гамма-излучения. Такие сложные спектры могут быть эффективно обработаны с помощью методов хемометрики для количественного определения отдельных элементов. В работе показана эффективность предложенного подхода на примере прямого анализа U, Zr и Mo в рафинате ОЯТ.

Analytica Chimica Acta. DOI: 10.1016/j.aca.2022.340694.

Панчук В.В., д.ф.-м.н., научный сотрудник, vitpan@mail.ru (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра аналитической химии; Институт аналитического приборостроения РАН).

7. Интерполяция областей рассеяния в матрицах возбуждения-эмиссии флуоресценции является полезным методом предварительной обработки в флуоресцентной спектроскопии и моделировании данных. Обычно

используемая построчная интерполяция с помощью кусочно-кубических интерполирующих полиномов (РСНП), однако, часто приводит к артефактам, поскольку не использует информацию в другом измерении. Предложен способ построения штрафных матриц для сглаживания Уиттакера, который устраняет один из основных источников различий между осями многопараметрического сигнала - размер шага сетки, что позволяет сократить количество оптимизируемых параметров. Мы сравнили сглаживание Уиттакера с различными методами поверхностной интерполяции, включая LOESS, Kriging, многоуровневую B-сплайновую аппроксимацию и РСНП, для целей предварительной обработки данных перед PARAFAC-моделированием сигнала флуоресценции на модельном наборе данных. Наилучшие результаты по реконструкции сигнала и реконструкции нагрузок PARAFAC были получены с помощью LOESS и сглаживания Уиттакера; дополнительно показано, что последнее имеет принципиально интерпретируемые параметры, которые легче оптимизировать для всего набора данных. Кроме того, сглаживание по Уиттакеру сохраняет форму сигнала и устойчиво к изменениям структуры данных и уровня шума, что очень важно в различных приложениях.

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122441>.

Лабутин Т.А., к.х.н., доцент, timurla@mail.ru (МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра лазерной химии).

8. Предложена методика спектрофотометрического определения суммарного содержания токсичных фенолов в водных растворах, включающая их перевод в однотипные азокрасители, измерение обобщенных сигналов при нескольких длинах волн и расчете суммарного содержания фенолов по предварительно построенной многомерной градуировке без пересчета на стандартное вещество. Ранее многомерные градуировки для определения суммы фенолов не применялись. Анализ модельных смесей, одновременно содержащих до 5 разных фенолов при их суммарной концентрации от 15 до 70 мкМ, показал, что в оптимизированных условиях систематические погрешности анализа не превышают 13 % отн., что вдвое меньше, чем при пересчете сигнала на стандартное вещество. При этом продолжительность, чувствительность и прецизионность анализа по сопоставляемым методикам одинаковы. Таким образом, для обобщенной оценки фенольного загрязнения водоемов вместо вычисления фенольного индекса или других интегральных

показателей лучше использовать более точный способ, то есть применять многомерные градуировки. Показано, что при построении многомерной градуировки в обучающую выборку должны быть включены основные фенолы, входящие в состав исследуемых проб. Нарушения этого правила приводили к резкому росту систематических погрешностей. Очевидно, для разработки «хеометрических» методик определения суммы фенолов в природных и сточных водах необходимо предварительное изучение качественного состава фенольных смесей в водах разного типа.

Вершинин В.И., Баженова Л.С., Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023, № 9, с.5-9.

Вершинин В.И. vyvershinin@yandex.ru; Баженова Л.С. (Омский государственный университет, кафедра органической и аналитической химии).

9. Предложен способ спектрофотометрического определения антибиотиков цефалоспориновой (цефуроксим, цефтриаксон, цефотаксим, цефазолин) и пенициллиновой (амоксициллин) групп с использованием хеометрической обработки данных (метод проекции на латентные структуры, ПЛС). Зарегистрированы спектры поглощения 40 бинарных смесей «цефалоспорин – цефалоспорин» и «цефалоспорин – амоксициллин» с различными концентрациями в диапазоне 3–27 и 5–140 мкг/мл. Выбрано оптимальное число латентных переменных для каждого хеометрического метода (ПЛС-1 и ПЛС-2), которое составило от 2 до 7 в зависимости от типа модели и природы антибиотиков. Наименьшие среднеквадратичные ошибки калибровки (RMSEC) найдены для системы «цефтриаксон – цефазолин», которые составили 0.09 и 0.08 для ПЛС-1 и ПЛС-2 соответственно. Наименьшие среднеквадратичные ошибки прогноза (RMSEP) для смеси «цефуроксим – амоксициллин» составили 0.07 для обоих методов (ПЛС-1 и ПЛС-2).

Установлено, что уравнения линейных зависимостей «измерено-предсказано» характеризуются коэффициентом регрессии и квадратом коэффициента аппроксимации близкими к 1, что говорит о высоком качестве моделей. Величины относительной погрешности определения в проверочных смесях составили методом ПЛС-1 для смесей «цефалоспорин – цефалоспорин» 0.4-6.2%, методом ПЛС-2 – 0.07-6.0%. При этом значительной разницы в погрешности определения компонентов смеси не наблюдается, в отличие от системы «цефуроксим – амоксициллин», для которой погрешность

составляет 0.1-1.1% для первого компонента и 2.6-14.7% для второго компонента методом ПЛС-1 и 0.2-1.2% для первого компонента и 4.3-13.3% для второго компонента методом ПЛС-2.

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

10. Для выявления потенциальных биомаркеров эндометриоза получены метаболические профили аминокислот (АК) и карбоновых кислот сывороток крови больных с диагнозом эндометриоз (n=40). В качестве контрольной группы включены образцы сывороток крови больных с миомой матки (n=43) и онкологическим заболеванием (n=8), предоставленные Национальным медицинским исследовательским центром имени В. А. Алмазова; образцы до хроматографического анализа хранились в морозильной камере при температуре -20 °С.

В случае АК на первом этапе провели исследование на малой выборке (10 – с эндометриозом, 10 – с миомой матки). Для построения модели использовали площади пиков аналитов. С применением дисперсионного анализа выявлены статистически значимые различия ($P < 0,05$) в уровнях аргинина и соотношении площадей аспарагина и глутамина. Результаты независимо подтверждены построением логистической регрессии и методом *дерева решений* (точность классификации 85%).

Проведена хемометрическая обработка профилей карбоновых кислот для 83-х образцов сывороток крови (32 - с эндометриозом, 43– с миомой матки, 8 – с онкологией). Для построения модели использовали площади пиков аналитов. Предварительно выполняли нормирование фона, а затем - нормирование площадей пиков органических кислот делением значения площади каждого пика на площадь пика пивалевой кислоты (*внутреннего стандарта*). На графике счетов видно, что образцы, соответствующие онкологическому заболеванию, образуют отдельный кластер, существенно отстоящий от области данных с образцами, соответствующими миоме и эндометриозу. Обработку проводили по площадям всех определяемых органических кислот. Обучены и протестированы классификаторы на основе методов *опорных векторов, дерева решений и случайного леса*. Для построения классификаторов образцы разделили на 2 подмножества: *тренировочное* (42 образца) и *тестовое* (41 образец). Определена точность для каждого из используемых алгоритмов. Лучший результат показал

классификатор на основе *случайного леса* (точность – 80%, чувствительность – 62.5%, специфичность - 90,5%). Высокая точность получена и для *деревьев решений*. Таким образом, при профилировании низко- и среднемолекулярных предельных карбоновых кислот в сыворотке крови больных методом ГХ-МС выявлены кислоты, вносящие наибольший вклад в различия между исследуемыми группами: уксусная, пропионовая и масляная (точность – 80%).

Целью следующего этапа явилась оценка валидационных характеристик, получение и анализ характеристических профилей аминокислот и предельных карбоновых кислот в сыворотке крови больных с эндометриозом и миомой матки для выявления их диагностической значимости для данного заболевания.

В диапазоне концентраций 0,5-100 мкг/мл определены линейность, ПО, пределы количественного определения (**ПКО**) и другие метрологические характеристики для аминокислот. Получены метрологические характеристики для низко- и среднемолекулярных предельных карбоновых кислот. ПО ~ 0.05-0.10 мкг/мл, линейность соблюдается во всем диапазоне исследуемых концентраций (0.1 мкг/мл - 50 мкг/мл; $R^2 = 0.998-0.997$) для всех НМЖК; воспроизводимость – 2.3-5%.

Карцова А.А., д.х.н., профессор, kartsova@gmail.com; Бессонова Е.А., к.х.н., lena_pol@inbox.ru (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, кафедра органической химии).

Метрология и стандартизация анализа

1. Стандартизация

1. Разработана МИ 3670-2023 «Рекомендация по оформлению заявок, заявлений и прилагаемых к ним документов при утверждении типа стандартных образцов и внесении изменений в сведения о них, содержащиеся в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений» (взамен МИ 3300-2010). Рекомендация разработана в рамках деятельности Научного методического центра Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов (НМЦ ГССО) с целью раскрытия требований нормативных правовых актов к порядку подготовки, оформлению заявлений и содержанию прилагаемых к заявлениям документов на утверждение типа стандартного образца (СО), на внесение изменений в сведения об утвержденных типах СО, содержащихся в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений.

Рекомендация предназначена для применения организациями, являющимися производителями и испытателями стандартных образцов, в том числе подтвердившими свою компетентность осуществлять деятельность в области обеспечения единства измерений на право проведения испытаний стандартных образцов в целях утверждения типа.

Руководитель разработки – Соби́на Е.П., Разработчики – Кремлева О.Н., kremleva@uniim.ru; Студенок В.В., Зырянова И.Н., Сулова В.В. (УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», отдел Государственной службы стандартных образцов).

2. Стандартные образцы состава веществ и материалов

1. Изготовлен и внесен в Федеральный информационный фонд стандартный образец состава раствора ионов гафния (IV) ГСО 12384-2023, аттестованное значение 10 г/кг, относительная погрешность (расширенная неопределенность) 1 %.

Лисиенко Д.Г., к.х.н., d.g.lisienko@urfu.ru; Домбровская М.А., к.х.н., m.a.dombrovskaja@urfu.ru (Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, кафедра физико-химических методов анализа, Екатеринбург).

2. Установлены закономерности генерирования газовых смесей полярных органических соединений на уровне ПДК в атмосферном воздухе (несколько мкг/м³) методом непрерывной газовой экстракции из их водных растворов с известной концентрацией в сочетании с разбавлением потоком газа-разбавителя. Определены коэффициенты распределения фенола, изомерных крезолов, нитробензола и алканолов C₄–C₆ между водной и газовой фазой (азотом). Предложена новая двухстадийная схема генерирования, основанная на насыщении сорбента (активного угля) потоком газа-экстрагента с заданной концентрацией целевых компонентов с их последующей десорбцией потоком чистого газа-экстрагента.

Родинков О.В. и др. //Журн. аналит. химии. 2024. Т. 79. № 3.

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

3. Разработаны стандартные образцы предприятия (СОП) двух видов отходов Sm-Co магнитов. Проведены исследования материала на однородность в соответствии с ГОСТ 8.531-2002, осуществлены межметодные аттестационные испытания СОП. Подготовлены и утверждены в установленном порядке паспорта СОП. Разработанные стандартные образцы предприятия будут использованы для градуировки и контроля правильности в процессе химического анализа вторичных материалов на основе Sm и Co, и выбора на основе полученных аналитических данных экономически и технологически рациональной схемы переработки с целью извлечения ценных компонентов, а также калибровки аналитических приборов, применяемых в аналитическом контроле вторичных материалов на основе Sm и Co для обеспечения достоверности полученных результатов и их метрологической прослеживаемости.

Барановская В.Б., д.х.н., baranovskaya@list.ru Доронина М.С., к.т.н., ms.semenova@gmail.com; Архипенко А.А., м.н.с. alexandra622@mail.ru; Короткова Н.А., н.с., natalya.korotkova.95@mail.ru (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Центр коллективного пользования физическими методами исследований веществ и материалов).

4. Осуществлена оценка необходимости и возможности разработки универсальных СО состава почв для аналитического контроля в научных и практических задачах агрохимии, экологии и геохимии. Совместно с ВНИИ агрохимии исследованы особенности и взаимосвязи элементного, вещественного и гранулометрического состава СО почв российских и зарубежных производителей, применяемых для характеристики почв в агрохимии, экологии и геохимии. Установлено, что различия в гранулометрическом составе СО почв не позволяют контролировать как правильность проведения экстракционных процедур, предваряющих химический анализ форм присутствия эссенциальных и токсичных элементов, так и непосредственно выполнение измерений, включая градуировку методик анализа и контроль качества результатов. Поэтому оценка агрохимических показателей плодородия может оказаться недостоверной. Рекомендовано при создании универсальных СО состава почв для одновременного применения в научных и хозяйственных задачах агрохимии, экологии и геохимии включать в перечень аттестуемых характеристик валовое содержание элементов, агрохимические показатели, описание минерального и гранулометрического состава СО.

Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Ступакова Г.А., Канева Е.В., Шакирова А.А., Игнатьева Е.Э. Стандартные образцы почв для исследований в агрохимии и геохимии: назначение, сходство и отличие // Плодородие. 2023. №2. С. 47-55. <https://doi.org/10.25680/S19948603.2023.131.11>.

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

5. Изучена стабильность вещества государственных стандартных образцов состава золы уноса угля КАТЭКа (ЗУК-2) и выделенных из золы углей фракций ценосфер (КМЦ-1, КМЦ-2) и микросфер (КММ-1). Для обеспечения единства измерений в области охраны окружающей среды (сфера обязательного государственного регулирования) изучена стабильность вещества 4-х многоэлементных стандартных образцов в условиях естественного старения согласно Р.50.2.031-2003 по данным методик измерений, выполненных в лабораториях разных организаций с применением аналитических методов и методик, использующих различные физические и химические принципы. Прослеживаемость полученных в рамках межлабораторного эксперимента результатов измерений к единице СИ (согласно ГОСТ ISO Guide 35:2015) реализована посредством участия компетентных, в том числе аккредитованных на соответствие ГОСТ ИСО/МЭК 17025, испытательных лабораторий, которые использовали при выполнении анализа поверенные средства измерений в соответствии с действующими в Российской Федерации поверочными схемами. Для контроля точности результатов измерений применяли утвержденного типа стандартные образцы, имеющие установленную метрологическую прослеживаемость.

Для обоснования продления срока годности экземпляров СО применён способ, предусматривающий установление зависимости погрешности аттестованного значения СО от времени. Срок действия утверждённых типов государственных стандартных образцов ЗУК-2, КММ-1, КМЦ-1 и КМЦ-2 продлен до 31.01.2036 г. (срок годности экземпляра СО) в соответствии с Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт) № 2526 от 28 ноября 2023 г.

Внесённые изменения отражены в Федеральном государственном фонде средств измерений "Аршин" в записях: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/390948>; <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/390949>;

<https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/390950>;

<https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/390951>.

Применение ГСО разрешено в аналитическом контроле в сферах охраны окружающей среды и геологии; энергетической, угольной и химической промышленности, строительства, научных исследований.

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

6. Разработаны стандартные образцы состава растворов олова (набор СО Sn СО УНИИМ) (далее – СО). Материал СО представляет собой растворы металлического олова (с массовой долей основного компонента не менее 99,7 %) в смеси кислот (HCl, HNO₃). СО расфасованы в полимерные флаконы (HDPE) с навинчивающейся крышкой, с этикеткой. Номинальный объем флаконов составляет 30, 60, 125 см³. Кислоты для приготовления растворов предварительно подвергались очистке методом суббойлерной дистилляции. В ходе исследования подобраны оптимальные условия растворения олова и процедуры приготовления растворов. Аттестованное значение массовой доли олова в материале СО определено с использованием оборудования из состава Государственного вторичного эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах ГВЭТ 196-1-2012. В основе измерений аттестованных значений массовой доли олова использован метод компаративных измерений с помощью эталона сравнения олова высокой чистоты ЭС-1.3-176-058-2023-Sn. Эталон сравнения представляет собой металлическое олово с массовой долей основного компонента 99,9966 % с расширенной неопределенностью при $k = 2$, $P=0,95$ 0,0011 %. Массовая доля олова в эталоне сравнения определена по схеме «100 минус сумма примесей» с использованием Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019. Исследование неоднородности стандартных образцов состава растворов олова проведено в соответствии с положениями документа ГОСТ ISO Guide 35-2015, расчеты проведены методом однофакторного дисперсионного анализа. Исследование нестабильности материала СО проведены методом ускоренного старения проведено в соответствии с положениями документа ГОСТ ISO Guide 35-2015.

Разработанные СО внесены в государственный реестр утвержденных типов СО под номерами ГСО 12278-2023/ГСО 12281-2023. Для разработанных стандартных образцов получены метрологические характеристики, приведенные в таблице 1.

Таблица 1. Метрологические характеристики ГСО 12278-2023/ГСО 12281-2023.

Номер ГСО	Индекс СО в наборе	Аттестуемая характеристика	Обозначение единицы величины	Интервал допускаемых аттестованных значений СО	Границы допускаемых значений относительной погрешности и аттестованного значения СО (P=0,95), %	Допускаемые значения относительной расширенной неопределенности аттестованного значения СО (k=2; P=0,95), %
ГСО 12278-2023	Sn-10	массовая доля Sn/ массовая концентрация Sn	мг/кг (млн ⁻¹)	8-12	± 0,5	0,5
ГСО 12279-2023	Sn -100			80-120		
ГСО 12280-2023	Sn -1000			800-1200		
ГСО 12281-2023	Sn -10000			8000-12000		

Собина Е.П. к.х.н., Sobina_egor@uniim.ru; Вострокнутова Е.В. (УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», лаборатория метрологического обеспечения наноиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов. Екатеринбург).

7. Разработаны стандартные образцы состава пищевых кислот на примере бензойной, сорбиновой и яблочной кислот. Стандартные образцы чистых органических веществ, характеризованные по массовой доле основного вещества, с установленной прослеживаемостью до Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и

твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии ГЭТ 208-2019 (далее ГЭТ 208) играют ключевую роль в обеспечении единства измерений в области органического анализа.

Для выполнения требований по прослеживаемости результатов измерений до соответствующих Государственных первичных эталонов (далее – ГПЭ) необходимо наличие стандартных образцов чистых органических кислот.

В госреестре имеется СО состава бензойной кислоты ГСО 11467-2019 и СО состава сорбиновой кислоты ГСО 11468-2019. Однако они не отвечают требованиям по прослеживаемости, а также не имеют запаса по точности перед стандартизованными методиками измерений (рутинными методами). СО состава яблочной кислоты в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений отсутствуют.

Работа по разработке СО состава пищевых кислот состояла из трех частей:

- 1 Идентификация материалов пищевых кислот;
- 2 Характеризация материалов пищевых кислот;
- 3 Определение характеристик однородности и стабильности пищевых кислот.

Идентификация проведена методом ИК-Фурье спектроскопии с приставкой НПВО, методом дифференциальной сканирующей калориметрии путем определения температуры плавления.

Характеризация материалов пищевых кислот, т.е. определение массовой доли основного компонента, проведено косвенным методом, или «сто минус сумма примесей».

В УНИИМ – филиале ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» данный метод реализован с помощью методов и эталонного оборудования, приведенных в таблице 1.

Таблица 1. *Эталонное оборудование и методы анализа*

Эталон	Метод анализа	Вид примесей
ГЭТ 176-2019 Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в	Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой	Неорганические примеси (металлы, их оксиды и соли)

жидких и твердых веществах и материалах на основе улонометрии		
ГВЭТ 208-1-2023 Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе газовой и жидкостной хроматографии	Высокоэффективная жидкостная хроматография ДМД Газовая хроматография	Родственные компоненты Легколетучие соединения
ГЭТ 173-2017 Государственный первичный эталон единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах	Волюметрическое титрование по Карлу Фишеру	Вода

Дополнительно в ходе разработки СО состава пищевых кислот проведены подтверждающие эксперименты по определению массовой доли основного компонента прямым методом – методом кислотно-основного титрования. Прямой метод реализован на ГВЭТ 176-1 Государственном вторичном эталоне единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на основе объемного титриметрического метода анализа.

Определение характеристик однородности проведено методом однофакторного дисперсионного анализа с учетом положений ISO Guide35. Определение характеристик нестабильности материалов пищевых кислот проведено путем классического старения с обработкой результатов методом регрессионного анализа. Период исследований нестабильности составлял половину предполагаемого срока годности.

Таким образом, в 2023 году специалистами УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» разработаны:

- ГСО 12297-2023 СО состава бензойной кислоты ($C_7H_6O_2$ СО УНИИМ);
- ГСО 12298-2023 СО состава сорбиновой кислоты ($C_6H_8O_2$ СО УНИИМ);
- ГСО 12299-2023 СО состава яблочной кислоты ($C_4H_6O_5$ СО УНИИМ).

Метрологические характеристики разработанных СО приведены в таблице 2

Таблица 2. Метрологические характеристики СО бензойной, сорбиновой, яблочной кислоты

Аттестуемая характеристика	Интервал аттестованных значений, %	Границы допускаемых значений абсолютной погрешности при $P = 0,95$, %	Допускаемое значение абсолютной расширенной неопределённости при $k = 2$, $P = 0,95$, %
Массовая доля бензойной кислоты	от 95,00 до 100,00	$\pm 0,50$	0,50
Массовая доля сорбиновой кислоты	от 95,00 до 100,00	$\pm 0,50$	0,50
Массовая доля яблочной кислоты	от 95,00 до 100,00	$\pm 0,50$	0,50

Разработанные СО полностью отвечают современным требованиям по прослеживаемости.

СО предназначены для калибровки, градуировки средств измерений массовой доли основного вещества яблочной кислоты в пищевых продуктах, аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли яблочной кислоты в пищевых продуктах. СО может применяться для поверки средств измерений состава пищевых продуктов, а также для других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля; контроля метрологических характеристик средств измерений при их испытаниях, в том числе в целях утверждения типа.

Разработанные СО позволяют обеспечить безопасность пищевой продукции при установлении соответствия в соответствии с ТР ТС 029/2012 «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств», ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции».

Крашенинина М.П., lab241@uniim.ru (УНИИМ - филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», лаборатория метрологии влагометрии и стандартных образцов. Екатеринбург).

8. В УНИИМ – филиале ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» в рамках государственного контракта на выполнение опытно-конструкторской работы (Шифр ОКР «Суверенитет») разработан стандартный образец состава бромида калия (KBr СО УНИИМ). Разработанный стандартный образец представляет собой порошок бромида калия высокой чистоты, расфасованный по 10 г в

стеклянные флаконы из темного стекла с завинчивающейся крышкой и предназначен для хранения и передачи единицы массовой доли компонента стандартным образцам и химическим реактивам, для поверки, калибровки и испытаний средств измерений состава веществ и материалов, построения и контроля градуировочной (калибровочной) характеристики, контроля точности результатов измерений, полученных при применении методик измерений и др. Аттестованной характеристикой стандартного образца является массовая доля бромида калия, определённая на Государственном первичном эталоне единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176. Метрологические характеристики разработанного стандартного образца приведены в таблице 1.

Таблица. Метрологические характеристики ГСО 12300-2023

Аттестуемая характеристика СО	Интервал допускаемых аттестованных значений СО	Допускаемое значение абсолютно расширенной неопределённости аттестованного значения (при $k = 2$, $P = 0,95$), %	Границы допускаемых значений абсолютной погрешности аттестованного значения СО (при $P = 0,95$), %
Массовая доля бромида калия, %	99,5-100,0	0,05	$\pm 0,05$

Разработанный стандартный образец может заменить СО состава бромида калия иностранного производства (RM Miscellaneous E110, CRM SPASChem PSPBRC0, CRM NIM GBW06205 и др) и применяться для метрологического обеспечения ФС.2.2.0023.18, ОФС.1.3.0002.15, МУ 4901-88, методик поверки анализаторов титриметрических (например, ГР №25075-08) и др.

Собина А.В., к.х.н., SobinaAV@uniim.ru; Шимолин А.Ю. (УНИИМ-филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И. Менделеева», лаборатория физических и химических методов метрологической аттестации стандартных образцов. Екатеринбург).

9. Закончена разработка, аттестация и испытания стандартного образца стали легированной типа 10ХСНД (ИСО УНЛ10/1) – ГСО 12172-2023 <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1408959> . Конструкционная сталь 10ХСНД повышенной прочности универсального назначения. Находит широкое применение в промышленности для изготовления трубопроводов,

деталей и металлоконструкций, работающих в сложных условиях, а также режущих инструментов. Обладает хорошей свариваемостью. Назначение стандартного образца ИСО УНЛ10/1: аттестация, валидация и верификация методик измерений, контроль точности результатов измерений, установление и контроль стабильности градуировочных характеристик при определении химического состава сталей легированных химическими и физико-химическими методами. Стандартный образец может применяться: для поверки средств измерений, при условии его соответствия обязательным требованиям, установленным в поверочных схемах и методиках аттестации эталонов единиц величин или методиках поверки средств измерений, а также для калибровки средств измерений при условии соответствия его метрологических и технических характеристик требованиям методик калибровки и для испытаний средств измерений и стандартных образцов в целях утверждения типа при условии соответствия его метрологических характеристик требованиям программ испытаний.

Описание стандартного образца: материал стандартного образца приготовлен из стали легированной типа 10ХСНД (ГОСТ 19281-2014) в виде неокисленной стружки толщиной не более 0,4 мм. Материал расфасован по (100 – 300) г в банки, на которые наклеены этикетки. Банки упакованы в коробки с этикетками.

Таблица. *Аттестованные значения массовой доли элементов А и расширенная неопределенность аттестованных значений $U_{0,95}(A)$ (в процентах):*

Элемент	A	$U_{0,95}(A)$	Элемент	A	$U_{0,95}(A)$
C	0,095	0,001	P	0,028	0,001
Si	0,969	0,006	Mo	0,0081	0,0006
Mn	0,677	0,005	V	0,0074	0,0005
Cr	0,752	0,006	Cu	0,444	0,004
Ni	0,636	0,005	Al	0,0109	0,0005
S	0,0215	0,0005	N	0,0081	0,0004

Примечание. Расширенная неопределенность аттестованного значения $U_{0,95}(A) = k \cdot u_c(A)$ получена для суммарной стандартной неопределенности аттестованного значения $u_c(A)$ и коэффициента охвата $k = 2$, соответствующего уровню доверия 0,95, $A \pm U_{0,95}(A)$; соответствует границам абсолютной погрешности аттестованного значения $\pm \Delta$ для доверительной вероятности 0,95.

Степановских В.В. vstepanovskikh@gmail.com, Щукина М.Ю., Колпакова Е.К., Хузагалеева Р.К. (ЗАО «Институт стандартных образцов». Екатеринбург).

10. Закончена разработка, аттестация и испытания набора стандартных образцов ИСО УГ141 – ИСО УГ146 сталей легированных (ГСО 12121-2023/ГСО 12126-2023) для градуировки эмиссионных и рентгеновских спектрометров.

Композиция комплекта разработана таким образом, чтобы при минимальном количестве образцов обеспечить получение градуировочных характеристик для 26 элементов, контролируемых в низколегированных и углеродистых сталях. При этом в комплекте ИСО УГ141–ИСО УГ146 аттестованы такие редко встречающиеся в стандартных образцах элементы, как церий, свинец, висмут, тантал и др.

Аттестованные значения массовых долей элементов (%) приведены в таблице:

Индекс СО	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	Mo	Ti	V
ИСО УГ141	0,163	0,390	0,90	0,780	0,686	0,293	0,472	0,104	0,294
ИСО УГ142	0,107	0,608	0,537	2,91	0,129	0,83	0,799	0,0075	0,42
ИСО УГ143	1,52	1,26	1,41	0,241	2,61	0,48	0,046	0,084	0,094
ИСО УГ144	0,465	0,858	0,141	0,412	4,98	1,32	0,136	0,293	0,143
ИСО УГ145	0,312	0,164	0,220	1,101	0,453	0,162	1,34	0,020	0,68
ИСО УГ146	0,773	1,99	2,42	0,186	1,39	0,028	0,271	0,075	0,062

Индекс СО	Co	Cu	Al	Nb	S	P	Sn	Sb	Pb
ИСО УГ141	0,0414	0,190	0,011	0,099	0,028	0,029	0,089	0,011	0,0068
ИСО УГ142	0,087	0,794	0,084	0,049	0,0119	0,051	0,0126	0,028	0,041
ИСО УГ143	0,0171	0,112	0,320	0,014	0,0039	0,013	0,059	0,010	0,0074
ИСО УГ144	0,0245	0,064	0,069	0,018	0,071	0,022	0,027	–	0,0017
ИСО УГ145	0,161	0,307	0,009	0,102	0,059	0,0066	0,0072	–	0,021
ИСО УГ146	0,0128	0,593	0,017	0,047	0,028	–	–	–	0,011

Индекс СО	As	Zr	Bi	Ca	Ce	B	Ta	Zn	N
ИСО УГ141	0,0084	–	–	–	–	0,0099	0,031	0,0017	0,0092
ИСО УГ142	0,006	–	0,012	0,001	–	–	–	0,0057	0,0201
ИСО УГ143	0,0054	0,198	0,008	0,0015	0,019	0,001	–	0,013	0,0057
ИСО УГ144	0,018	0,068	–	–	0,004	0,0043	–	0,0012	0,011
ИСО УГ145	0,034	0,008	0,005 2	0,0006	–	0,0019	–	0,0017	0,012
ИСО УГ146	0,056	–	0,003 8	0,0023	0,009	0,0019	0,02 9	0,0098	0,0168

Аттестованные значения массовой доли элементов прослеживаются к единице Международной системы единиц (SI) килограмм.

Назначение стандартных образцов: аттестация, валидация и верификация методик измерений, контроль точности результатов измерений, установление и контроль стабильности градуировочных характеристик при определении состава сталей спектральными методами.

Стандартные образцы могут применяться: для поверки средств измерений при условии их соответствия обязательным требованиям, установленным в методиках поверки средств измерений; для калибровки средств измерений при условии соответствия их метрологических и технических характеристик требованиям методик калибровки; для испытаний средств измерений и стандартных образцов в целях утверждения типа при условии соответствия их метрологических характеристик требованиям программ испытаний.

Описание стандартных образцов: набор ИСО УГ141 – ИСО УГ146 состоит из шести типов стандартных образцов; материал стандартных образцов приготовлен из сталей легированных в виде дисков диаметром (35-39) мм, высотой (20-25) мм.

Результаты исследований набора стандартных образцов ИСО УГ141 – ИСО УГ 146 опубликованы в журнале «Заводская лаборатория. Диагностика материалов». 2023;89(2(II)):53-56. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-53-56>.

Степановских В.В. vstepanovskikh@gmail.com; Третьякова М.В., spectral@icrm-ekb.ru; Колпакова Е.К., Хузагалеева Р.К. (ЗАО «Институт стандартных образцов»). Екатеринбург).

11. Закончены исследования по разработке, аттестации и испытаниям набора стандартных образцов ИСО 002/1-ИСО 005/1 (ГСО 12356-2023/ГСО 12359-2023) сталей нелегированных типов 08Ю, 08пс, 05кп, С235. Материал образцов набора СО ИСО 002/1 – ИСО 005/1 приготовлен на основе чистого железа, без легирования. Основной целью применения набора предполагается построение градуировочных характеристик спектральных установок в области низких содержаний элементов. Образцы могут применяться для любых других целей, где необходимо использование сертифицированных стандартных образцов.

Аттестованные значения массовой доли элементов, %:

Индекс СО	C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P
ИСО 002/1	0,0022	0,032	0,103	0,015	0,0061	0,0056	0,0052
ИСО 003/1	0,006	0,084	0,037	0,034	0,072	0,0054	0,0037
ИСО 004/1	0,0031	0,010	0,040	0,087	0,119	0,0033	0,0030
ИСО 005/1	0,007	0,044	0,028	0,047	0,072	0,0053	0,0031

Индекс СО	Mo	Ti	Co	Cu	Al	As	Sn
ИСО 002/1	–	0,00056	0,0010	0,0071	0,053	–	0,00037

ИСО 003/1	0,0053	0,0063	0,0081	0,063	0,202	0,0025	0,0019
ИСО 004/1	–	0,0012	0,0104	0,078	0,257	0,0041	–
ИСО 005/1	0,005	0,0048	0,0083	0,068	0,317	0,0026	0,0021

Аттестованные значения массовой доли элементов прослеживаются к единице Международной системы единиц (SI) килограмм.

Описание стандартных образцов: набор ИСО 002/1-ИСО 005/1 состоит из четырех типов стандартных образцов; материал стандартных образцов приготовлен из сталей нелегированных типов 08Ю, 08пс, 05кп, С235 (ГОСТ 9045-93, ГОСТ 1050-2013, ГОСТ 27772-2021) в виде дисков диаметром (38-45) мм, высотой (20-25) мм.

Степановских В.В. vstepanovskikh@gmail.com; Третьякова М.В., spectral@icrm-ekb.ru(ЗАО «Институт стандартных образцов». Екатеринбург).

12. Закончены исследования по разработке, аттестации и испытаниям стандартного образца чугуна передельного нодулярного типа ПВК2 (ИСО ЧГ58), ГСО 12381-2023

<https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1412299> . Нодулярный чугун пользуется растущим спросом потребителей в связи с возрастающими требованиями к качеству ответственных литевых деталей в автомобилестроении, отличается минимальное количеством вредных примесей (серы, фосфора, титана, ванадия и т.д.). Нодулярный чугун, использованный для изготовления стандартного образца, выплавлен на Косогорском металлургическом заводе. Экземпляры стандартного образца приготовлены в виде усеченного конуса высотой (25-30) мм, диаметром верхнего основания (36-40) мм, нижнего – (38-42) мм. Стандартный образец имеет структуру отбеленного чугуна.

Аттестованные значения массовой доли элементов А и расширенная неопределенность аттестованных значений $U_{0,95}(A)$, %

Элемент	А	$U_{0,95}(A)$
Углерод	4,34	0,03
Кремний	0,61	0,01
Марганец	0,052	0,001
Хром	0,019	0,003

Никель	0,0048	0,0005
Сера	0,014	0,001
Фосфор	0,036	0,002
Титан	0,0076	0,0002

Расширенная неопределенность аттестованного значения $U_{0,95}(A) = k \cdot u_c(A)$ получена для суммарной стандартной неопределенности аттестованного значения $u_c(A)$ и коэффициента охвата $k = 2$, соответствующего уровню доверия 0,95, $A \pm U_{0,95}(A)$; соответствует границам абсолютной погрешности аттестованного значения $\pm \Delta$ для доверительной вероятности 0,95.

Степановских В.В. vstepanovskikh@gmail.com; Щукина М.Ю. (ЗАО «Институт стандартных образцов»). Екатеринбург).

3. Межлабораторные сравнительные испытания

1. Измерения нуклеиновых кислот широко используются при диагностике патологических биологических агентов (ПБА) в медицине, санитарном контроле и при мониторинге окружающей среды. Обеспечение точности, достоверности и глобальной сопоставимости результатов измерений нуклеиновых кислот является задачей Рабочей группы по анализу нуклеиновых кислот Консультативного комитета по метрологии в химии и биологии Международного бюро мер и весов (РГ МБМВ). Начиная с 2004 года ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» принимает участие в работах по направлению биоанализа – измерений биологически значимых показателей макромолекул биологического происхождения и их комплексов. С его участием РГ МБМВ проведен целый ряд сличений, направленных на развитие метрологического обеспечения измерений в области здравоохранения и продуктовой безопасности. В рамках пилотных сличений КККВ Р-199 и Р-199.b были исследованы возможности Национальных метрологических институтов (НМИ) по выполнению SI-прослеживаемых измерений содержания числа копий последовательностей РНК из состава геномов вирусов HIV-1 и SARS-CoV-2. Результаты сличений показали хорошую сопоставимость результатов измерений, выполненных участниками, что позволило инициировать в 2023 году проведение ключевых сличений K181 и работу над программой МБМВ по подготовке НМИ к противодействию следующей пандемии. Все эти работы направлены на формирование метрологической прослеживаемости результатов измерений ПБА,

выполняемых в лабораторной медицине – как показали результаты межлабораторных сличений, проведенных провайдером внешней оценки качества INSTAND, отсутствие прослеживаемости приводит к расхождениям в оценке вирусной нагрузки между участниками сличений, измеряемым в порядках.

В серии ключевых сличений КККВ-К86, 86b и 86c продемонстрированы возможности НМИ в выполнении измерений содержания ГМО в различных растительных матрицах, по результатам этих сличений ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» подтверждена первая для Российской Федерации калибровочная измерительная возможность в области измерений отношения числа копий последовательностей ДНК.

Курчатовский геномный форум 2023. Международный опыт обеспечения достоверности измерений нуклеиновых кислот.

Иванникова Н.В., ivannikova@yandex.ru (ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» (Всероссийский НИИ метрологии), г.Санкт-Петербург).

2. Разработаны программы межлабораторных сличительных испытаний по отбору проб воздушных сред (атмосферного воздуха, воздуха рабочей зоны, промышленных выбросов в атмосферу). В УНИИМ – филиале ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» (далее – УНИИМ) разработаны несколько программ межлабораторных сличительных испытаний (МСИ) по отбору проб воздушных сред (атмосферного воздуха, воздуха рабочей зоны, промышленных выбросов в атмосферу).

Контроль качества атмосферного воздуха, воздуха рабочей зоны, промышленных выбросов в атмосферу, осуществляемый с использованием методик анализа воздушных сред, очень важен для защиты окружающей среды и безопасности людей.

Стадия отбора проб воздушных сред является одной из значимых составляющих процедуры измерений, регламентированной в методиках анализа воздушных сред, и, соответственно, вносит существенный вклад в погрешность (неопределенность) результатов измерений, получаемых по данным методикам. До настоящего времени стадия отбора проб воздушных сред фактически никак не контролировалась, что могло приводить к получению лабораториями недостоверных результатов измерений показателей состава воздушных сред, и, как следствие, к ухудшению экологической обстановки в регионах и к увеличению риска заболеваемости людей. Для ликвидации этого пробела УНИИМ, как провайдер МСИ,

разработал программы проверки квалификации лабораторий (посредством МСИ) по отбору проб воздушных сред. Разработанные программы МСИ распространяются на часть процедуры измерений, регламентированной в методиках анализа воздушных сред - отбор проб. По методологии, разработанной УНИИМ, каждая программа МСИ основана на контроле правильности выполнения лабораторией процедуры отбора проб, регламентированной в используемой методике анализа, и контроле обеспечения качества используемого оборудования и материалов.

Информация о реализуемых раундах МСИ по отбору проб воздушных сред представлена на странице провайдера МСИ УНИИМ: http://uniim.ru/provaider_msi

Канаева Ю.В., Малахова С.Ю., msi@uniim.ru (УНИИМ - филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», Лаборатория метрологии аналитических измерений и межлабораторных сравнительных испытаний. Екатеринбург).

Общие вопросы пробоотбора

На надёжность результатов оценки состояния объектов окружающей среды влияет правильность выполнения процедуры отбора проб для проведения испытаний. Отбор проб вносит существенный вклад в неопределенность результатов испытаний и поэтому требует постоянного контроля наряду с другими процедурами анализа. Как правило, процедура отбора проб регламентирована в методиках испытаний различных объектов и/или в других документах. Подтверждение способности лаборатории следовать соответствующим методикам входит в число основных требований при аккредитации лаборатории на пробоотбор в Национальной системе аккредитации.

МСИ по отбору проб объектов окружающей среды проводятся на международном уровне, например провайдерами МСИ Национальным институтом химии Словении и Европейской организацией по аналитической химии Eurachem.

В 2023 г. УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» (УННИМ) впервые проводил раунд межлабораторных сличительных испытаний (МСИ) по отбору проб питьевой воды централизованного источника водоснабжения для определения содержания металлов. Целью раунда МСИ была проверка квалификации испытательных лабораторий, осуществляющих пробоотбор питьевой воды. Провайдер оценивал качество выполнения процедуры пробоотбора и воспроизводимость состава пробы (по отклонению результата измерений в пробе, отобранной участником раунда, от

результата измерений в соответствующей пробе, отобранной сотрудником УНИИМ).

В ходе проведенных процедур по подготовке источника отбора воды были определены существенные условия для проведения раунда МСИ и рассчитаны статистические характеристики источника, необходимые для дальнейшего установления воспроизводимости показателей в отобранных пробах. В рамках МСИ на территории УНИИМ участники МСИ и представитель провайдера отбирали пробы воды, содержание железа, марганца, цинка, кобальта и никеля. Содержание контролируемых элементов в отобранных пробах определяли в лаборатории УНИИМ методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с использованием масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой NexION 2000B, входящего в состав Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких твёрдых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176. Результаты измерений использовались для оценивания воспроизводимости значений контролируемых показателей в отобранных пробах. Качество выполнения процедуры пробоотбора и оформления акта отбора проб оценивали в соответствии с требованиями ГОСТ Р 59024-2020, ГОСТ Р 56237-2014 и ГОСТ ISO/IEC 17025-2019.

Большинство лабораторий-участников МСИ подтвердили способность выполнять требования соответствующих методик отбора проб. Часть участников МСИ показали неудовлетворительные результаты выполнения процедуры пробоотбора. Основной причиной получения участниками неудовлетворительных результатов было несоблюдением некоторых обязательных требований нормативных документов.

Также не все участники смогли подтвердить свою компетентность по показателю воспроизводимости состава воды в отобранной пробе. Поскольку пробы отобраны сотрудником УНИИМ одинаковым образом в подготовленные ёмкости и законсервированы одинаковым образом, сравнение состава этих проб с составом проб участников позволяет судить о том, какой вклад в результат измерений вносит подготовка посуды и консервация проб участниками МСИ. Измерения всех проб, выполненные на ГЭТ 176 по одной процедуре в один день, дают возможность сравнить результаты измерений, полученные с одинаковой точностью, и судить о том, что отклонение результатов в пробах участников возникает на этапе пробоотбора. Поэтому причиной превышения допустимого значения могут являться загрязнения

проб, вызванные некачественной подготовкой ёмкостей для отбора проб и несоблюдением требований к предотвращению внешнего загрязнения.

Участники МСИ получили рекомендации по соблюдению основных требований нормативных документов и дополнительных мер предосторожности для уменьшения риска загрязнения проб, а также по оформлению актов отбора проб. Раунд МСИ показал, что отбор проб воды является трудоёмким, сложным и важным процессом, контроль за выполнением которого необходим в том числе в рамках участия в МСИ.

Горяева Л.И., gorieva@uniim.ru; Щукина Е.П., shchukinaep@uniim.ru; Рыжкова И.Ю., ryzhkova iy@uniim.ru (УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева». Лаборатория метрологического обеспечения наноиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов. Екатеринбург).

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

2. Амбидентные цианид-, цианат- и тиоцианат-анионы: структура, топологический анализ электронной плотности, региоселективность гомолитического окислительного сочетания. Цианидные и тиоцианатные (роданидные) комплексы ($K_4[Fe(CN)_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $Na_2[Fe(CN)_5NO]$, $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ и др.) и реакции комплексообразования катионов металлов с анионами CN^- и SCN^- (например, с формированием $[Fe(NCS)_6]^{3-}$, $[Co(NCS)_4]^{2-}$) имеют важное значение в аналитической химии (обнаружение ионов, фотометрия, электрогравиметрия, вольтамперометрия (в том числе полярография), ион-парная хроматография, маскирование и др.).

Двойственная реакционная способность амбидентных анионов, таких как цианид CN^- , цианат OCN^- , тиоцианат (роданид) SCN^- и др., в качестве лигандов в координационных соединениях и нуклеофилов, преимущественно в органической химии, является важной теоретической проблемой.

Амбидентную реакционную способность часто рассматривают с помощью принципа жёстких и мягких кислот и оснований (принцип ЖМКО) (Hard and Soft Acids and Bases, HSAB). Принцип ЖМКО обычно выражается через заряд, электроотрицательность, размер, поляризуемость, способность окисляться, энергию граничных орбиталей атома, иона, молекулы с закрытой или открытой электронной оболочкой. Все перечисленные характеристики прямо или косвенно зависят от распределения электронной плотности в молекуле, включая электронную делокализацию и топологические свойства.

Электронное распределение значимо независимо от того, рассматривается ли оно в рамках теории ЖМКО или вне её.

На уровне теории B3LYP/6-311++G(3df,3pd) нами изучена пространственная и электронная структура амбидентных цианид-, цианат- и тиоцианат-анионов. Посредством анализа натуральных связевых орбиталей (NBO-анализ) (Natural Bond Orbital (NBO) analysis) и квантовой теории Р.Ф.У. Бейдера «Атомы в молекулах» (R.W.F. Bader's Quantum Theory "Atoms in Molecules", QTAIM), исследованы делокализация и топологические свойства электронной плотности в названных анионах. Распределение электронной плотности (NBO, QTAIM) в анионах XCN^- ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) отражается схемой $[\text{X} \cdots \text{C} \equiv \text{N}]^-$. Относительный вклад гипотетической структуры $\text{X}=\text{C}=\text{N}^-$ в резонансный гибрид $^-\text{X}-\text{C}\equiv\text{N} \longleftrightarrow \text{X}=\text{C}=\text{N}^-$ выше в случае $\text{X} = \text{O}$. Степень троевязанности и прочность связи $\text{C}\equiv\text{N}$ или $\text{C} \cdots \text{N}$ изменяются в следующем ряду анионов: $\text{CN}^- > \text{SCN}^- > \text{OCN}^-$. Наименее прочная связь $\text{C} \cdots \text{N}$ (в анионе OCN^-) имеет наибольшую длину. Заселённость орбитали несвязывающей (неподелённой) электронной пары (LP) атома азота анионов близка к 2, и орбиталь LP sp-гибридизована. Рассчитаны конденсированные функции К. Фукуи для электрофильной атаки. Локальная жёсткость донорных реакционных центров: $\text{N} > \text{C}$ (CN^-), $\text{O} > \text{N}$ (OCN^-), $\text{N} > \text{S}$ (SCN^-). Обоснована региоселективность реакций гомолитического окислительного сочетания (димеризации) цианид-, цианат- и тиоцианат-анионов.

В целом нами обоснованы ключевые элементы структуры, некоторые аспекты амбидентной реакционной способности анионов CN^- , OCN^- , SCN^- и их поведение в реакциях гомолитического окислительного сочетания. Мы использовали метод B3LYP, так как это наиболее широко распространенный, «обкатанный» и хорошо себя зарекомендовавший вариант DFT. Полученные результаты согласуются с известными закономерностями и данными экспериментов:

1. Рассчитанная длина связей $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C} \cdots \text{N}$, $\text{C} \cdots \text{O}$ и $\text{C} \cdots \text{S}$ соответствует экспериментальным значениям. Расчёты репродуцируют линейное строение анионов OCN^- и SCN^- .
2. В ряду анионов CN^- , OCN^- и SCN^- значения длины и натурального порядка (натуральный индекс К.Б. Уайберга) связей $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C} \cdots \text{N}$, $\text{C} \cdots \text{O}$ и $\text{C} \cdots \text{S}$ изменяются антибатно.
3. Критические точки (3, -1) связей в анионах CN^- , OCN^- и SCN^- располагаются ближе к менее электроотрицательным атомам.

4. Воспроизводится локальная жёсткость донорных реакционных центров: $N > C$ (в цианид-анионе CN^-), $O > N$ (в цианат-анионе OCN^-), $N > S$ (в тиоцианат-анионе (роданид-анион) SCN^-).

5. Объяснена и предсказана региоселективность гомолитического окислительного сочетания. Окислительная димеризация цианид-аниона CN^- протекает как C,C-сочетание, тиоцианат-анион (роданид-анион) SCN^- претерпевает S,S-сочетание, а цианат-анион OCN^- , по-видимому, даёт продукт N,N-димеризации.

Вероятно, к аналогичным результатам привели бы и другие функционалы, а также методы гибридной метатеории функционала плотности (Hybrid Meta Density Functional Theory, HMDFT) и продвинутые ab initio подходы (MP2, MP3, MP4 (включая MP4SDTQ), MP5 (для радикалов $\bullet CN$, $OCN\bullet$ и $\bullet SCN$), CISD, QCISD, QCISD(T), CCSD, CCSD(T), G1, G2, G2M, CASSCF, GVB-PP и др.

Панкратов А.Н., д.х.н., PankratovAN@info.sgu.ru (Саратовский национальный исследовательский государственный университет, кафедра аналитической химии и химической экологии).

История и методология аналитической химии

1. Ю.А. Золотовым и Л.В. Тумуровой собран, обобщен и оформлен в виде монографии материал о развитии и современном состоянии аналитической химии и химико-аналитических служб в Российской академии наук (в более чем 70 институтах). Соответствующая книга издана Академией наук.

Ю.А. Золотов участвовал в подготовке труда о первой научно-учебной химической лаборатории в России – лаборатории, созданной М.В. Ломоносовым; результаты этой работы также оформлены в виде изданной монографии.

Подготовлен сводный отчет об основных научных достижениях Ю.А. Золотова: книга «Научные труды. Обзор работ, библиография, избранные статьи»; книга сдана в издательство «Наука». Отчетный характер носит также написанная и опубликованная Ю.А. Золотовым статья «Развитие общей методологии аналитической химии, разработка новых приемов и методов химического анализа веществ и материалов».

В октябре 2023 г. Ю.А. Золотов утвержден председателем созданной в Российской академии наук Комиссии по истории химии. В феврале 2023 г. он награжден орденом «Звезда» МГУ им М.В. Ломоносова.

Золотов Ю.А., академик РАН, zolotov.32@mail.ru (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии).

2. Подготовлена и опубликована обзорная статья по истории и методологии группового анализа органических веществ (ГА). Выделены различные виды и методы группового анализа, при этом структурно-групповой анализ рассматривается как частный случай группового анализа. Уточнена или предложена терминология группового анализа. Рассмотрены принципы формирования групп. Сопоставлены разные способы оценки суммарных содержаний. Выделены нерешенные проблемы ГА. Это неопределенность качественного состава групп, затрудняющая интерпретацию результатов анализа, а также внутригрупповая селективность и неаддитивность аналитических сигналов. Рассмотрены возможные пути решения этих проблем.

Следует отметить, что ранее обзоры и статьи общего характера по методологическим аспектам группового анализа органических веществ не публиковались – ни в России, ни (насколько это нам известно) за рубежом.

Вершинин В.И. ЖАХ, 2023, № 2, с. 129-143.

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

Общие вопросы аналитического приборостроения

1. Разработан программно-аппаратный комплекс определения концентрации низкомолекулярных соединений для задач тканевой инженерии и интегративной медицины. Применены новые методы и алгоритмы цифровой обработки сигнала, позволяющие повысить точность определения концентрации ряда соединений.

Туровский Я.А.; д.т.н., к.м.н., зав. лабораторией медицинской кибернетики факультета компьютерных наук Воронежского ГУ; вед.н.с. ИПУ им. В.А. Трапезникова РАН; Зяблов А.Н., д.х.н., профессор. alex-n-z@yandex.ru (Воронежский ГУ, кафедра аналитической химии).

2. Разработано устройство, для измерения частоты колебаний пьезосенсора в статическом и динамическом режимах и программное обеспечение, позволяющее взаимодействовать с устройством через ПК, получать с него данные, обрабатывать и отображать их в табличном или графическом виде в реальном времени.

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

НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ СОВЕТА 2023 г.

Всероссийские мероприятия

- **11 – 14 апреля 2023 г., Москва, МВЦ Крокус Экспо:** 21-я Международная выставка лабораторного оборудования и химических реактивов «**AnalyticaExpo2023**»;
- **24 – 30 сентября, Краснодар,** Оздоровительный комплекс «Орбита», с. Ольгинка Туапсинского района Краснодарского края: **IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием.** *Организаторы:* Министерство науки и высшего образования РФ, Научный совет РАН по аналитической химии; МГУ им. М.В. Ломоносова; Институт спектроскопии РАН; Кубанский государственный университет.
- **26 сентября. Краснодар:** Оздоровительный комплекс «Орбита», с. Ольгинка Туапсинского района Краснодарского края: **47-я Годичная сессия НСАХ РАН** (в рамках IV Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии).

21-я Международная выставка лабораторного оборудования и химических реактивов «АналитикаЭкспо2023».

(Москва, МВЦ «КрокусЭкспо», 11 – 14 апреля 2023 г.)

С 11 по 14 апреля 2023 г. в МВЦ «КрокусЭкспо» в Москве прошла 21-я Международная выставка лабораторного оборудования и химических реактивов «АналитикаЭкспо2023», организованная Международной группой компаний ITE при официальной поддержке Министерства промышленности и торговли РФ, Министерства здравоохранения РФ, Департамента инвестиционной и промышленной политики г. Москвы, Департамента здравоохранения г. Москвы, Правительства Московской области, Министерства здравоохранения Московской области. В 2023 г. более 160 компаний из Российской Федерации, Белоруссии, Казахстана, Китая, Индии приняли участие в работе выставки. Научный совет РАН по аналитической химии с 2002 г., с года основания выставки, является соорганизатором Деловой программы этого мероприятия.

Ниже представлены краткие описания семинаров и лекций, организованных и проведенных на выставке членами совета в партнерстве с

хозяевами выставки. Информация предоставлена организаторами и ведущими семинаров.

Д.х.н., профессор В.Г. Амелин (Владимирский государственный университет) 12 апреля в зале Лектория провел семинар «Контроль пищевых продуктов на содержание вредных веществ антропогенного происхождения».



В.Г. Амелин

Семинар был посвящён обсуждению нормативно-правового регулирования в области контроля пищевых продуктов и современного состояния обеспечения пищевой безопасности средствами химического анализа. В его программу были включены семь докладов: «Нормативно-правовое регулирование в области контроля пищевых продуктов» (докладчик В.В. Тищенко - заместитель руководителя Испытательного центра ФГБУ «ВНИИЗЖ»); «Современные тенденции в оценке безопасности пищевых продуктов. Определение антибиотиков и пестицидов» (О.И. Лаврухина, ФГБУ «ВГНКИ»); «Продукты трансформации пестицидов и антибактериальных препаратов в пищевой продукции и продовольственном сырье» (А.В. Третьяков - заместитель директора ФГБУ «ВГНКИ»); «Иммунохимические методы определения микотоксинов и антибиотиков в пищевых продуктах»

(С.А. Еремин, д.х.н., . МГУ и м. М.В Ломоносова); «Применение метода магнитной твердофазной экстракции при определении ветеринарных лекарственных веществ в молоке» (В.В. Толмачёва, к.х.н., МГУ им. М.В. Ломоносова); «Быстрый гидролиз и дериватизация метаболитов нитрофуранов при их ВЭЖХ-МС/МС-определении в продуктах питания» (А.О. Мелехин - аспирант МГУ им. М.В. Ломоносова); «Колориметрический датчик для оценки свежести мяса и морепродуктов» (З.А.Ч. Шаока –аспирант, Владимирский ГУ); «Особенности определения общего мышьяка в морепродуктах» (С.А. Грачёв, н.с. ФГБУ «ВГНКИ»).

Г.Б. Голубицкий, д.х.н., главный специалист отдела по разработке аналитических методик и стандартизации (ООО «Промомед», г. Москва) 12 апреля провел семинар «Хроматографический анализ фармацевтических препаратов». В программу семинара вошли четыре доклада, посвященные научно-практическим аспектам применения ВЭЖХ и ГХ в фармацевтическом анализе, актуальном в текущей политико-экономической ситуации. Химико-аналитические лаборатории фармацевтических предприятий чаще всего используют оборудование, расходные материалы и реактивы производства западных стран. В связи с этим в настоящее время значительно усложнено материально-техническое снабжение аналитических лабораторий. Доклад начальника отдела разработки новых лекарственных препаратов ООО «Пранафарм» (г. Самара) М.В. Васильевой «Особенности разработки хроматографических методик анализа лекарственных препаратов в условиях санкционных ограничений» был посвящен решению проблем, возникающих в процессе разработки методик анализа лекарственных препаратов. Данная тема получила продолжение и развитие в докладе Г.Б. Голубицкого «Методологические подходы к стресс-тестированию лекарственных препаратов в процессе разработки их состава, технологии и аналитического обеспечения». Доклад доцента кафедры аналитической химии Мордовского государственного университета Н.П. Огарева (г. Саранск) Е.Н. Усковой «Использование хроматографических методов анализа в оценке качества противовирусных лекарственных препаратов» отразил другой вызов нашего времени – распространение новых болезнетворных микроорганизмов. Р.Э. Иванова – аспирант кафедры физической химии и хроматографии Самарского национального исследовательского университета им. академика С.П. Королева (г. Самара) сделала сообщение на тему «Парофазный газохроматографический анализ лекарственного растительного сырья и препаратов на их основе».

Еще один семинар "Химический анализ как средство медицинской диагностики" был организован и проведен д.х.н., профессором А.А. Карякиным (МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра аналитической химии). В программу семинара вошли доклады «Биомедицинская масс-спектрометрия» - авторы член-корр. РАН д.ф.-м.н. Е.Н. Николаев, А.С. Кононихин (Сколтех), Электрохимические методы анализа в эко-, био-, фарммониторинге», сделанный д.х.н. директором Научно-образовательного центра химико-фармацевтических технологий А.Н. Козицыной; «Иммунохроматографические тест-системы: закономерности функционирования и возможности применения» - докладчик – д.х.н. А.В. Жердев (ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН. А также доклад «Протеомные сигнатуры внеклеточных везикул, ассоциированных с онкологическими заболеваниями», сделанный Н.А. Соловьевой с соработниками (НИИ биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича).

Д.О. Кирсанов, д.х.н., профессор (Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии) 11 и 12 апреля 2023 на площадке SmartLabForum организовал два тематических блока лекций. 11 апреля в блоке «Химия в искусстве и Искусство в химии» были представлены два доклада. Профессор Института химии СПбГУ, к.х.н. А.Ю. Тимошкин в лекции «Не просто таблица - Периодическая система Дмитрия Менделеева» рассказал об истории открытия Периодического закона, о биографии Д.И. Менделеева и его необычном пути в науке, о связи Периодического закона с фундаментальными современными квантовохимическими представлениями. В заключение были продемонстрированы несколько крайне необычных и непривычных современным химикам форм графического представления Периодической системы – некоторые примеры доступны в сети Интернет по адресу: <https://www.galchimia.com/shapes-of-the-periodic-table/>.

Второй доклад «Современные методы и необходимое оборудование для исследования объектов культурного наследия» прочел С.В. Сирро, заведующий отделом технологических исследований Государственного Русского музея (Санкт-Петербург). Лекция была посвящена обзору состояния технико-технологических исследований произведений искусства в России. Сергей Владимирович рассказал об истории и специфике этой интересной и необычной области аналитических исследований, об основных задачах и направлениях работы музейных лабораторий. Помимо датировки и подтверждения подлинности различных объектов важную часть

исследований составляют работы, проводимые по запросам художников-реставраторов, например, для установления специфики использованных материалов. В работе музейных лабораторий наибольшее распространение получили две группы методов: оптико-электронные (микроскопия в разных вариантах, цифровая съемка высокого разрешения, исследования видимой люминесценции под действием УФ, термография, 3D сканирование и т.п.) и спектрометрические (ИК-Фурье спектроскопия, Рамановская спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия с EDS, рентгенфлуоресцентный анализ, лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия и др.).

12 апреля в День Космонавтики в тематическом блоке «Химия и космос» лекцию на тему «Спектральные измерения как основной инструмент анализа вещества во Вселенной. История, достижения, перспективы» представил А.В. Родин, кандидат физико-математических наук, руководитель Лаборатории прикладной инфракрасной спектроскопии МФТИ, исполнительный директор НТЦ мониторинга окружающей среды и экологии МФТИ, участник международных проектов по исследованию Марса, Венеры и Титана, участник экспериментов на борту Международной космической станции. Александр Вячеславович рассказал об истории спектральных исследований космоса; о требованиях, предъявляемых к приборам, путешествующим на космических аппаратах; о различных видах информации, которую можно получать с помощью измерений в различных диапазонах спектра электромагнитного излучения. Отдельно Александр Вячеславович остановился на вкладе советских и российских ученых в эту область исследований.

IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием

С 24 по 29 сентября 2023 г. состоялась IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии. Традиционно такие конференции проводятся регулярно в последних числах сентября – октябре в одном из пансионатов Черноморского побережья в районе г. Туапсе. Если первые две конференции проходили с интервалом три года, то последние две были организованы с интервалом четыре года, поскольку в указанные сроки проводился более широкий по охвату научных дисциплин Съезд аналитиков России. Сразу отметим, что вопрос об организации IV Всероссийской

конференции по аналитической спектроскопии вызвал определенные дискуссии в Оргкомитете, поскольку возможность участия в таком мероприятии достаточно широкого круга ученых и практиков в современных финансово-организационных условиях представлялась проблематичной. Можно с удовлетворением отметить, что конференция собрала достаточно большое количество участников – всего было зарегистрировано 266 человек, из которых более 50% были молодые ученые, аспиранты, магистранты и студенты. Наибольшие представительства составили делегации из Москвы и Московской области (92 участника), Краснодар (28), Санкт-Петербурга (24), Саратова (19), Екатеринбурга (18), Иркутска (13), Воронежа (11), Новосибирска (9), Самары (8) и Дагестана (7). Были представлены 31 университет, 26 академических и отраслевых институтов, а также представители из реального сектора экономики.

Традиционно организацию конференции взяла на себя Комиссия по спектроскопии Научного Совета РАН по аналитической химии в тесном контакте с кафедрой аналитической химии Кубанского государственного университета и Институтом спектроскопии РАН. К сожалению, в этот раз значимой поддержки от Министерства науки и высшего образования и РАН Оргкомитет не получил.

На конференции было сделано 10 Пленарных докладов, 12 ключевых секционных, 53 устных и 192 стендовых доклада. Были представлены практически все методы инструментального спектрального анализа – оптическая спектроскопия, элементная и молекулярная спектроскопия, рентгеновская спектроскопия, масс-спектроскопия с различными источниками ионизации образца. В отдельные секции были выделены доклады по анализу биологических, природных и техногенных объектов, а также доклады по математической обработке результатов определений (хеомонетрике).

По традиции приветственное слово произнес академик РАН Ю.А. Золотов. В пленарном докладе В.К. Карандашева и А.Ю. Лейкина был представлен обзор современного состояния метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Были отмечены основные тенденции развития метода и основные проблемы - матричные и спектральные влияния, ограничения, связанные с подготовкой образцов к анализу. Весьма интересными были статистические данные о развитии метода в различных странах, представленный анализ публикационной активности зарубежных и российских авторов в области МС-ИСП за этот период. Важной информацией

был обзор текущего состояния приборной базы, и производителей, доступной в настоящее время в России.

В очень интересном сообщении Б.Б. Дзантиева анализировались различные группы спектрометрических биоаналитических систем с использованием наночастиц, принципы их функционирования и задачи новых разработок. В докладе А.А. Камнева рассмотрены некоторые наиболее значимые особенности методологии и пробоподготовки бактериальных клеток (в составе различных образцов бактериальных культур), а также интерпретация экспериментальных спектроскопических данных для неразрушающего анализа (*in situ* и *in vivo*) методом инфракрасной Фурье-спектроскопии. М.А. Большовым был представлен обзор сравнительно мало знакомого для многих аналитиков метода диагностики с использованием компактных перестраиваемых по длине волны генерации диодных лазеров. Были кратко представлены физические основы метода абсорбционной спектроскопии с диодными лазерами и приведены примеры конкретного его применения. В докладе И.В. Кубраковой были приведены примеры использования атомно-спектральных методов для исследования свойств и поведения малоразмерных магнитных материалов в биологических системах, происходящих в естественных условиях. А.А. Пупышевым был представлен детальнейший ретроспективный обзор литературы по атомному спектральному анализу (АСА). Рассмотрено более 5000 книг, опубликованных в период с 1870 г. до нашего времени. Отмечены наиболее интересные для развития АСА книги. Практически все книги обзора реально присутствуют в Интернете и имеют прямой доступ. В докладе С.Н. Штыкова был дан обзор нано-спектроскопии как нового направления, объединяющего различные методы спектроскопии, позволяющие исследовать или характеризовать объекты с нанометровым пространственным разрешением. Отмечено, что наноматериалы являются сложными объектами и для их характеристики требуется как химическая, так и физическая информация. В докладе А.З. Темердашева рассмотрены аспекты применения современных методов хроматомасс-спектрометрии в целях проведения биоаналитических исследований, включая способы подготовки проб к анализу, а также различные подходы к детектированию аналитов. Особое внимание было уделено нецелевому скринингу с использованием масс-спектрометрии высокого разрешения. Показаны возможности и ограничения, связанные с инструментальными особенностями современного аналитического оборудования. В докладе А.Ю. Богомолова обсуждались основные отличия оптических мультисенсорных систем от используемых в традиционной

лабораторной спектроскопии систем, рассмотрены тенденции развития мультисенсорного подхода в спектральном анализе. Приведены примеры действующих систем и их использования в различных практических областях. В докладе А.Г. Ревенко и Г.В. Пашковой обсуждены результаты исследований в традиционных областях применения РФА (геология, биология, археология, металлургия) и тенденции развития в некоторых новых областях исследования (переоценка значений фундаментальных параметров, применение в нанообласти и в космохимии). Рассмотрены особенности применения варианта РФА с полным внешним отражением – РФА-ПВО. Были представлены результаты применения метода РФА для анализа нано-частиц.

Интересные результаты были представлены в докладах В.П. Колотова (роль пробоподготовки для определения элементов методами на основе ИСП), А.И. Сапрыкина (использование комплекса атомно-спектральных, масс-спектрометрических и электронно-микроскопических методов для разработки новых методов очистки веществ и синтеза материалов и тонких пленок с заданными физико-химическими свойствами), В.Б. Барановской (возможности традиционной ААС с использованием источника непрерывного спектра), А.А. Гречникова (новый вариант детектирования различных соединений методом «мягкой» ионизации молекул лазерным излучением с детектированием отрицательных ионов), и многие другие.

Подводя итог краткому обзору представленных результатов, можно утверждать, что на данной конференции отчетливо проявились две общемировые тенденции – значительное увеличение числа новых методов анализа биологических образцов и методов анализа нано-объектов. При этом наночастицы являются как объектом исследований, так и инструментом в биоаналитических исследованиях. Достаточно сказать, что из 10 Пленарных докладов в пяти докладах (Б.Б. Дзантиева, А.А. Камнева, С.Н. Штыкова, И.В. Кубраковой и А.З. Темердашева) обсуждались различные варианты анализа нано-объектов и их использования для характеристики биологических образцов. Этот анализ показывает, что Российская аналитика находится в русле общемирового развития науки.

Состоялись доклады фирм-спонсоров конференции, производящих и продающих спектральное аналитическое оборудование и компоненты. Оргкомитет конференции очень благодарен всем фирмам, принявшим приглашение и поддержавшим финансово конференцию: ООО «НКЦ “ЛАБТЕСТ”»; ООО «ВМК-Оптоэлектроника»; ООО «Альгимед»; ООО «НПО «СПЕКТРОН»»; BioinnLabs; ООО «Экротхим»; ООО «Мелитэк»; ООО «Энерголаб»; ООО «Химмед»; ООО «Сибирские Аналитические Системы»;

ООО «Группа Ай-Эм-Си»; АО «ТВЭЛ». Ряд фирм представили образцы поставляемых единиц оборудования, расходных материалов.

М.А. Большов, З.А. Темердашев

47-я Годичная сессия совета

47-я Годичная сессия прошла 26 сентября 2023 г. в пансионате “Орбита” в рамках IV Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием. Программа сессии включила вступительное слово председателя совета академика РАН Ю.А. Золотова (публикуется отдельно), награждение лауреатов премий совета за 2022 г., выступление члена бюро д.х.н. Т.Ю. Русановой с докладом “О достижениях российской аналитической химии в 2022 г.” (по материалам отчета совета), доклад зам. председателя совета, член-корр. РАН В.П. Колотова о научно-организационной деятельности совета в 2022–2024 гг., доклад д.х.н., профессора И.Е. Васильевой “Взаимосвязь научных исследований и повседневной практики в аналитической химии: современное состояние”.

Ю.А. Золотов вручил диплом лауреату премии совета за 2022 г. в номинации “За существенный вклад в развитие аналитической химии” зав. кафедрой аналитической химии Института химии им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета д.х.н., профессору Г.А. Евтюгину, награжденному за выдающиеся успехи в развитии электрохимических сенсорных систем и активную работу в Научном совете РАН по аналитической химии. Также дипломы были вручены лауреатам молодежной премии совета к.х.н., сотруднику кафедры аналитической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета А.С. Почивалову за цикл работ “Микроэкстракционное выделение в фармацевтическом анализе антибактериальных и нестероидных противовоспалительных лекарственных средств” и к.х.н., сотруднику кафедры аналитической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова А.А. Фурлетову за цикл работ “Треугольные нанопластины серебра как аналитический реагент в спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения”.

Т.А. Русанова на примере изменений импакт-факторов журналов аналитического профиля оценила тенденции развития аналитической химии в последние годы в мире и России. Средний прирост цитируемости статей в престижных журналах за 2020–2022 гг. составил 10.17% против 17.85% за

2015–2019 гг. На первом месте стоит журнал “Analytical Chemistry”: IF 7.4. Лидирующее место по этому показателю среди отечественных журналов, по данным РИНЦ, занимает “Журнал аналитической химии” – IF 1.24 (2021 г.), далее “Аналитика и контроль” – 0.753 и “Заводская лаборатория” – 0.491. Число публикаций российских ученых, рассчитанное по методике Nature Index, с 2020 по 2022 гг. уменьшилось на 19%.

В отчет совета за 2022 г. поступило 266 работ из 67 организаций страны: институтов РАН, вузов, предприятий и технологических центров: 75% работ прислано в раздел “Методы аналитической химии”, 23% – “Способы осуществления анализа и обработки данных”. Распределение работ по методам аналитической химии дает некоторое представление о приоритетах в методах исследования. Самую большую нишу (около 30%) заняли работы по спектроскопии и масс-спектрометрии, затем следуют хроматография и родственные методы (20%), методы разделения и концентрирования (~18%), электрохимические методы (~15%), биохимические методы (~10%), остальное – другие методы. Конечно, эта статистика может не совсем точно отражать реальную картину. Например, биохимические методы в настоящее время весьма интенсивно развиваются, что не отразилось в статистике.

Далее Т.Ю. Русанова познакомила аудиторию с конкретными работами, представленными в отчете, и мнениями ведущих специалистов о развитии тех или иных направлений.

Вот, например, мнение Р.С. Борисова (ИНХС РАН) о работах по масс-спектрометрии. “Несмотря на объективные трудности с поддержанием существующего парка и получением нового масс-спектрометрического оборудования, представленные в отчете результаты находятся в общей канве развития основных направлений применения масс-спектрометрии для аналитических целей. Традиционно большое внимание уделяется исследованию живых систем, продолжают работы и в области органической химии, изучении конструкционных материалов, развития методов анализа особо чистых соединений и т.д. Особо следует отметить работы в области создания отечественных аналогов зарубежного оборудования и разработки новых подходов в приборостроении под эгидой Программы развития научного приборостроения в России. Это позволяет рассчитывать на появление современного научного оборудования, производимого в нашей стране”.

Т.А. Кучменко (Воронежский ГУИТ) – резюме к разделу “Химические сенсоры”: “Особенность работ 2022 года, которая устойчиво расширяется и видоизменяется – кооперация специалистов разных отраслей знаний, возросший интерес к результатам исследований врачей, экологов,

фармацевтов и других специалистов. Многие работы велись при поддержке грантами РНФ, Фонда содействия инновациям”.

С.Н. Штыков (Саратовский ГУ), раздел “Наноаналитика”: “Число исследований и их разнообразие постепенно увеличиваются, но, к сожалению, не все центры, в которых развивается это направление, присылают в совет свои отчеты. Авторы классифицируют свои отчеты по нескольким признакам: причине, вызвавшей новый результат (использование нанообъекта), методу анализа, в котором использовался нанообъект, и объекту, в котором определяли аналит. Возможно, если новый результат вызван применением нанообъекта, то это явилось главным в проведенном исследовании и, следовательно, результат должен относиться к наноаналитике.”

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

В.П. Колотов перечислил основные мероприятия, организованные членами совета.

2022 г. В марте состоялся 13-й Зимний симпозиум по хемометрике (в онлайн формате); в апреле – участие в Деловой программе 20-й Международной выставки “АналитикаЭкспо 2022” с двумя научными семинарами (Москва, Крокус-Экспо); в сентябре – IV Съезд аналитиков России (к юбилею академика РАН Ю.А. Золотова) и 46-я Годичная сессия совета в рамках Съезда, Москва.

Самым крупным событием прошедшего года был, несомненно, Съезд аналитиков России, включивший конференцию “Аналитика России” и несколько профильных конференций (413 участников, 197 устных докладов, три стендовые сессии). Средний возраст участников съезда – 42 года. В 2022

г. исполнилось 75 лет Институту геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН. Этому событию был посвящен ряд статей и опубликована книга в издательстве Springer. В 2022 г. состоялись два заседания бюро совета в онлайн режиме; проведено три заседания Московского семинара по аналитической химии; создана Объединенная комиссия по хроматографии Научного совета РАН по аналитической химии и Научного совета РАН по физической химии, (председатель – член-корр. РАН О.А. Шпигун, ученый секретарь – Е.В. Рыбакова) [1], комиссия по хроматографии НСАХ РАН ликвидирована.

2023 г. В апреле в Москве прошла 21-я Международная выставка “АналитикаЭкспо 2023”, на которой советом были организованы три семинара; с 24 по 30 сентября под Туапсе в пансионате “Орбита” состоялись IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии и 47-я годовичная сессия совета. Комиссия по масс-спектрометрии провела в ноябре в Москве X Всероссийскую конференцию “Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы” [2]. Московский семинар по аналитической химии организовал семь заседаний. Северо-Западное отделение совета анонсировало начало работы Санкт-Петербургского семинара по аналитической химии (председатель – Л.А. Карцова). 11 сентября 2023 г. исполнилось 120 лет со дня рождения академика И.П. Алимарина (1903–1989).

2024 г. В планах работы совета на 2024 г. 14-й Зимний симпозиум по хемометрике (26.02–01.03, Tsaghkadzor, Armenia); участие в деловой программе 22-й Международной выставки “АналитикаЭкспо 2023” (16.04–18.04, Москва, КрокусЭкспо); XI Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа “ЭМА-2024” (26.05–31.05, Екатеринбург); участие в работе XX Менделеевского съезда (07.10–12.10, Сочи), в программу которого включена секция “Аналитическая химия: новые методы и средства для химических исследований и анализа».

С подробной информацией о научно-организационной работе комиссий и отделений совета можно ознакомиться в отчете совета за 2022 г. [3] (раздел НСАХ РАН).

Д.х.н. И.Е. Васильева в указанном выше докладе представила свой взгляд на вопрос о том, что мешает внедрению в практику разрабатываемых аналитиками-исследователями методик анализа и как преодолеваются существующие противоречия. Важной задачей химического анализа является обеспечение качества результатов, что достигается использованием стандартизированных методик, стандартных образцов (СО) разного уровня,

соответствующего оборудования. Проблемой при обеспечении единства измерений являются особенности разных методов измерения, различия состава, структуры и свойств объектов анализа, отсутствие подходящих СО, разнообразие используемых приборов. К моменту развала СССР в национальных методиках (ГОСТ) был зафиксирован уровень развития аналитики 70–90-х годов. До 80-х годов не было принципиального различия между отечественным и зарубежным оборудованием, но на рубеже веков произошла техническая революция, связанная с компьютеризацией приборов, сегодня в лидерах высокоинформативные и высокопроизводительные методы и приборы. Одновременное определение большого числа элементов в широких диапазонах содержаний предпочтительно и экономически выгодно. Используют прямые методы, не требующие предварительного изменения агрегатного состояния проб перед измерением – атомно-эмиссионную спектрометрию, рентгенофлуоресцентный, реже нейтронно-активационный анализ, а также "растворные" методы – атомно-эмиссионную спектрометрию (индуктивно связанная плазма и пламя), масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой, атомную абсорбцию с непрерывным источником спектра. Большинство же государственных стандартов на методики анализа устарели: методики в ГОСТах в основном одноэлементные, нередко в них отсутствуют необходимые показатели точности и другие метрологические характеристики, они не соответствуют требованиям современного производства и современных нормативных документов.

В 2002 г. вышло постановление Госстандарта России о приведении всех стандартов на методики выполнения измерений в соответствие с основными положениями стандартов ГОСТ Р ИСО 5725 под общим заголовком “Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений”, что привело к существенному изменению требований к представлению метрологических характеристик результатов анализа и в целом нормативных документов на методики. Но отменить некоторые ГОСТы было невозможно, просто переписать старые методики по новым правилам не получилось. Пересмотр ГОСТа, т.е. по существу разработка и аттестация новых методик, проблема сложная, неподъемная для производителей, требующая соответствующего профессионального уровня, дополнительного времени и серьезного финансирования. Пересмотр национальных стандартов обсуждается более 20 лет. Росстандарт выбрал менее затратный и более легкий путь выполнения приказов. Старые ГОСТы “актуализировали”, приписав новые даты (не позднее 2015 г.). Добавили новые метрологические термины (не во всех методиках) и вставили фразу “допускается использование других

методов анализа, обеспечивающих необходимую точность анализа”. Вопросы, какими методами (методиками), на каком научном основании, о какой “необходимой” точности идет речь и кто за неё отвечает, остаются открытыми. Наиболее часто используемый авторитетными лабораториями путь – разработка собственных методик (стандартов предприятия) для использования современного оборудования, их аттестация и внесение в Федеральный реестр средств измерений "Аршин". Затраты на проведение межлабораторной проверки с участием 5–10 лабораторий – отдельная статья расходов, которая нигде и никем не предусмотрена. Напрашивается вывод: в нормативных документах необходимо заменить одноэлементные и морально устаревшие методы анализа (и способы пробоподготовки) на современные многоэлементные методы анализа. Это позволит увеличить производительность труда в лабораториях, уменьшить трудозатраты и расход реактивов, уменьшить воздействие вредных веществ на персонал, повысить информативность анализа.

Тема о связи передовых научных разработок и запоздалого, нередко непрофессионального их применения, не нова, постоянно обсуждается на конференциях, в публикациях. К причинам имеющегося разрыва в России можно отнести сложившиеся за последние десятилетия: неуважительно-пренебрежительное отношение к российским решениям в области аналитической химии; низкий уровень общего (школьного) и профессионального образования; непрофессионализм экспертов в ведомствах, отвечающих за аттестацию методик анализа; отсутствие планирования, низкий уровень финансирования и непреодолимые межведомственные барьеры. В СССР проблема обеспечения качества измерений считалась национальной. Решения (планирование и финансирование) принимались на уровне Совета Министров СССР для всех заинтересованных ведомств. Ныне же агрессивное дилетантство в управлении отраслевой аналитикой реально побеждает здравый смысл.

После дискуссии принято решение утвердить отчет о деятельности совета в 2022 г. Презентация доклада о научной деятельности НСАХ РАН имеется на сайте [4] .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <https://chrom.phyche.ac.ru>
2. http://vmso.ru/2023/04/19/xi_congress
3. <http://www.rusanalytchem.org>

Вступительное слово

Председателя совета академика РАН Ю.А. Золотова
на 47-й годичной сессии Научного совета РАН по аналитической химии
26 сентября 2023 г.

Глубокоуважаемые коллеги! Цель этой сессии научного совета – подвести итоги прошедшего года и обсудить насущные проблемы нашей деятельности.

Если не считать событий общегосударственного и мирового масштаба (а не считать их трудно), то главным событием отчетного 2022 года для российских специалистов по аналитической химии был IV Съезд аналитиков России, состоявшийся в Москве в конце сентября 2022 года. Оргкомитет съезда, ведущую роль в котором играл член-корреспондент РАН В.П. Колотов, провел большую работу по подготовке и проведению съезда. Съезд отразил направления ведущихся в стране исследований и разработок в области аналитической химии и многие достигнутые результаты. Результаты же, полученные в 2022 г., представлены в отчете научного совета за прошлый год; отчет размещен на сайте научного совета и представлен в докладе Т.Ю. Русановой.

В период после съезда и прошедшей на нем годичной сессии научного совета бюро совета приняло ряд решений. Создана Объединенная комиссия по хроматографии двух научных советов РАН – Научного совета по аналитической химии и Научного совета по физической химии; комиссия уже провела ряд мероприятий. Решен вопрос о премиях научного совета за 2022 год. Представлены необходимые материалы в президиум Российской академии наук. Совет, как всегда, активно участвовал в выставке «АналитикаЭкспо». Регулярно работал Московский семинар по аналитической химии, создается семинар в Петербурге.

Петербургские аналитики И.И. Тимофеева и А.Ю. Шишов получили премию Президента РФ для молодых ученых, их принял В.В. Путин. Мы имеем удовольствие поздравить этих ученых.

Назову коллег, недавно защитивших докторские диссертации по интересующей совет тематике.

Панчук Виталий Владимирович, доктор физико-математических наук, кафедра аналитической химии Петербургского университета, защитил работу в Институте аналитического приборостроения РАН по специальности «Приборы и методы экспериментальной физики»; в диссертационной работе сделан упор на хемометрику. *Гуськов Владимир Юрьевич*, доктор химических наук, кафедра аналитической химии Башкирского государственного университета, специальность «Физическая химия», защитил работу в Уфе (Уфимский ФИЦ РАН), тема – хиральная хроматография. *Костюкевич Юрий Иродионович*, доктор химических наук, сотрудник Сколковского института науки и техники, защитил диссертацию в МГУ им. М.В. Ломоносова, тема – масс-спектрометрия высокого разрешения в применении в основном к биообъектам. *Статкус Михаил Александрович*, сотрудник кафедры аналитической химии МГУ им. М.В. Ломоносова, доктор химических наук, защитил работу так же в МГУ, тема – динамическое сорбционное концентрирование. *Жердев Анатолий Витальевич*, сотрудник ФНЦ Биотехнологии РАН, доктор химических наук, защита в форме научного доклада по специальности «Биохимия», тема – иммунохроматографические методы анализа. *Ставрианиди Андрей Николаевич*, сотрудник кафедры аналитической химии МГУ им. М.В. Ломоносова, теперь доктор химических наук по специальности «Аналитическая химия»; работа выполнена в области хромато-масс-спектрометрии. *Гавриленко Наталия Айратовна*, доктор химических наук, Томский государственный университет; диссертация, посвященная оптическим системам на основе метилметакрилатной матрицы, была защищена в Саратовском университете.

За прошедший после предыдущей сессии период ряд членов совета отметили юбилеи. Шестидесятилетие отметил А.М. Григорьев, 65 лет исполнилось О.Б. Рудакову, А.Л. Финкельштейну, В.А. Лабусову, О.В. Родинкову, 70 лет – А.Р. Тимербаеву, А.А. Ганееву, К.Н. Михельсону, А.И. Крылову, 75 – В.И. Дворкину, Г.И. Бараму, А.А. Ищенко, Б.Б. Дзантиеву. 80-летие отметили М.А. Большов и В.В. Помазанов, 85 – А.В. Андреев, 90-летие – З.Л. Баскин, Ю.А. Золотов, Б.Н. Изотов, В.К. Чеботарев. Юбилеи отметили также А.Н. Козицина, Е.И. Моросанова, И.В. Кубракова, Е.Г. Сумина, А.В. Буланова, Л.А. Онучак, Л.К. Неудачина.

К глубокому сожалению, за истекший год совет понес существенные потери. 2 октября 2022 г. ушел из жизни выдающийся ученый Вадим Александрович Даванков. Доктор химических наук, профессор Даванков был

поистине творческим человеком, он очень многое сделал для науки, по уровню и результатам деятельности академик, он был недооценен влиятельным окружением. Однако коллеги-специалисты понимают, какой величины ученого и человека мы потеряли.

2 февраля 2023 г. скончался д.ф.-м.н. профессор Г.В. Павлинский, известный специалист по рентгеновской спектроскопии, работавший в Иркутске. 17 мая не стало члена-корреспондента АН Башкортостана Валерия Николаевича Майстренко, нашего дорогого коллеги, крупного ученого в области электрохимических методов анализа, члена бюро совета, члена редколлегии «Журнала аналитической химии», заведующего кафедрой аналитической химии Башкирского государственного университета, замечательного человека. С интервалом в один день мы лишились крупнейших хроматографистов – Игоря Александровича Ревельского (10 июля) и Якова Ивановича Яшина (11 июля). Профессор Ревельский был также одним из ведущих наших ученых в области масс-спектрометрии, создателем одного из способов ионизации. Что же касается Якова Ивановича Яшина, то его вклад в развитие газоабсорбционной газовой хроматографии и, особенно, в разработку и организацию выпуска хроматографических приборов трудно переоценить. В последние годы Яков Иванович был почетным членом нашего совета. Его квалификация, преданность делу, энтузиазм могут служить примером.

За истекший год продолжали сокращаться наши контакты с зарубежными коллегами. Обеспеченность импортной аналитической техникой неудовлетворительна. В системе образования и подготовки кадров высшей квалификации тридцать лет не прекращаются всякого рода перемены, перестройки, переакцентировки. Имеют место заминки с распространением наших журналов, разговор о которых был на предыдущей сессии совета. Санкции не способствуют доступности наших публикаций.

В журнале «Аналитика и контроль» – теперь новый главный редактор – Д.Г. Лисиенко; пожелаем ему успехов. Длительное время главным редактором был А.А. Пупышев; когда он покинул этот пост, я как председатель научного совета направил ему письмо следующего содержания:

«Глубокоуважаемый Александр Алексеевич! От имени членов Научного совета РАН по аналитической химии выражаю Вам глубокую благодарность за многолетнюю работу на посту главного редактора журнала «Аналитика и контроль». Благодаря Вашим усилиям журнал стал одним из ключевых изданий среди российских журналов аналитического профиля,

востребованным и пользующимся большой популярностью в среде аналитиков. Ваш энтузиазм, чувство ответственности, профессионализм и преданность журналу стали залогом этого успеха. Желаю Вам хорошего самочувствия. Надеюсь, что, даже уйдя с поста главного редактора, имея огромный опыт руководства журналом, Вы сможете оказывать помощь новому составу редколлегии.»

Надеюсь, что члены совета присоединятся к словам в этом письме.

Если коснуться содержательной части проводимых аналитиками нашей страны исследований и разработок, то можно сказать, что общие их тенденции в значительной степени совпадают с общемировыми. Это касается развиваемых и применяемых методов и подходов к анализу, создания средств анализа, повышенного интереса к биомедицинским объектам, пищевым продуктам и лекарственным веществам, анализу сложных, многокомпонентных смесей, эффективному применению хемометрических приемов и т.д.

Сессия совета будет проведена в соответствии с опубликованной программой, только вместо ученого секретаря совета И.Н. Киселевой сообщение о научно-организационной деятельности совета сделает заместитель председателя совета В.П. Колотов.

Участникам сессии научного совета я желаю ярких научных достижений, эффективного решения прикладных проблем, преодоления трудностей.

Спасибо за внимание.

Заседание бюро совета

21 марта 2023 г. состоялось очередное заседание бюро совета. В повестке дня были информация о текущих делах, план мероприятий совета на 2023 г. и последующие годы, подведение итогов конкурса на соискание премий совета за 2022 г., предложения в программу очередной годичной сессии совета.

Текущие дела

Ю.А. Золотов перечислил события, связанные с деятельностью совета в 2022 г. Был организован и успешно проведен IV Съезд аналитиков России (Москва, 25 – 30 сентября 2022 г.). В работе съезда приняли участие более 400

человек. С 19 по 22 апреля 2022 г. в Москве в МВЦ «КрокусЭкспо» состоялась 20-я Юбилейная международная выставка лабораторного оборудования и химических реактивов «АналитикаЭкспо'2022». В рамках деловой программы выставки членом совета Г.И. Цизиним были организованы семинары «Аналитический контроль нефти и нефтепродуктов (ведущие – д.х.н. Т.А. Марютина и к.х.н. Е.А. Новиков) и «Современные масс-спектрометрические методы для биомедицинских исследований» (ведущий - д.ф.-м.н. В.Е. Франкевич). Вышел новый справочник «Кто есть кто в российской аналитической химии. Доктора наук.» Редакторы-составители - Ю.А. Золотов и В.И. Широкова. Создана Объединенная комиссия по хроматографии Научного совета РАН по аналитической химии и Научного совета РАН по физической химии (далее Объединенная комиссия по хроматографии - ОКХ), председателем которой назначен член-корр. РАН О.А. Шпигун. Утверждены Положение о комиссии, ее состав (76 человек) и план работы. Комиссия по хроматографии НСАХ РАН ликвидирована. С информацией об ОКХ можно познакомиться на сайте <https://chrom.phyche.ac.ru>. Сотрудники кафедры аналитической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета к.х.н. И.И. Тимофеева и к.х.н. А.Ю. Шишов получили премию Президента РФ в области науки и инноваций для молодых ученых. Премия присуждена за разработку материалов и методов для инструментального химического анализа промышленных, природных и биомедицинских объектов. От имени совета лауреатам было послано поздравление.

С проектом плана мероприятий совета на 2023 г. и далее членов бюро познакомила И.Н. Киселева. На 11 –14 апреля 2023 г. в Москве была намечена выставка «AnalyticaExpro2023», на которой с участием НСАХ организованы три семинара (Информация о семинарах на стр 195).

С 24 по 30 сентября 2023 г. на базе Кубанского государственного университета в Оздоровительном комплексе «Орбита» пройдет IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии. Информация о конференции на сайте <http://analytconf.ru>. В рамках этой конференции 26 сентября состоится 47-я Годичная сессия совета.

От Комиссии по электрохимическим методам анализа поступило предложение о проведении в мае-июне 2024 г. в Екатеринбурге на базе химико-технологического института Уральского федерального университета им. первого Президента РФ Б.Н. Ельцина XI Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2024».

7 – 12 октября 2024 г. в Сочи состоится XXII Менделеевский съезд, на котором будет работать секция «Аналитическая химия».

Уфимский университет науки и технологий предлагает в мае-июне 2026 г. в спортивном комплексе Абзаково провести Всероссийскую конференцию по хроматографии, посвященную 75-летию юбилею Уфимской хроматографической школы.

План мероприятий совета был утвержден членами бюро.

Конкурс на соискание премий совета 2022 г. Жюри под председательством д.ф.-м.н. М.Н. Филиппова рассмотрело поступившие в совет заявки на конкурсы в номинациях «За существенный вклад в развитие аналитической химии» и «Премии для молодых ученых РАН, других учреждений, организаций, студентов и аспирантов высших учебных заведений». М.Н. Филиппов доложил о результатах работы жюри. Премию в первой номинации предложено присудить д.х.н., профессору, зав. кафедрой аналитической химии Института химии им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета Геннадию Артуровичу Евтюгину за выдающиеся успехи в развитии электрохимических сенсорных систем и активную работу в Научном совете РАН по аналитической химии. По мнению жюри, лучшими среди конкурсантов молодежной премии оказались к.х.н., сотрудник кафедры аналитической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета Алексей Сергеевич Почивалов с циклом работ «Микроэкстракционное выделение в фармацевтическом анализе антибактериальных и нестероидных противовоспалительных лекарственных средств» и к.х.н., сотрудник кафедры аналитической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова Алексей Алексеевич Фурлетов с циклом работ «Треугольные нанопластины серебра как аналитический реагент в спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения». Члены бюро утвердили предложения жюри. Лауреаты премий совета были приглашены на 47-ю Годичную сессию совета для вручения премий.

Программа 47-ой Годичной сессии совета. Предварительно руководство совета обратилось с просьбой к членам совета дать предложения по ключевой теме, которую можно было бы обсудить на сессии. Из присланных предложений членами бюро были выделены вопросы о связи аналитической науки и производственной аналитики, а также о новой программе кандидатского минимума по специальности «Аналитическая химия». Эти пожелания будут учтены при составлении программы сессии.

По решению бюро д.х.н., профессору А.А. Пупышеву (Уральский федеральный университет им. первого Президента РФ Б.Н. Ельцина) была выражена благодарность за плодотворную работу в течение длительного времени на посту главного редактора журнала «Аналитика и контроль».

Московский семинар по аналитической химии

(Сопредседатели семинара – д.х.н. А.В. Иванов, д.х.н. П.Н. Нестеренко, д.х.н. П.С. Федотов, ученый секретарь – к.х.н. Е.А. Захарченко.

В 2023 г. состоялось 8 заседаний

Программы семинаров

4.01.23. 1. Методология группового анализа растительного сырья методом жидкостной хроматомасс-спектрометрии (д.х.н. **Ставрианиди А.Н.**, МГУ)

2. Применение метода газовой хроматографии/масс-спектрометрии для диагностики (**Паутова А.К.**, ФНКЦ реаниматологии и реабилитологии)

28.02.23. 1. Глубокие эвтектические растворители в АХ Возможности и ограничения (к.х.н. **Шишов А.Ю.**, СПбГУ)

2. «Зеленые» экстракционные системы (к.х.н. **Моходоева О.Б.**, ГЕОХИ РАН).

28.03.23. 1. Микотоксины в пищевых продуктах (к.х.н. **Киселева М.Г.**, ФИЦ питания, биотехнологии и безопасности пищи)

2.3. Определение микотоксинов различными методами. (к.ф.-м.н. **Никитин П.И.**, ИОФ РАН²; д.х.н. **Еремин С.А.**, МГУ³)

25.04.23. 1. Оптические методы «отпечатков пальцев» в решении народнохозяйственных задач (д.х.н. **Беклемишев М.К.** и др., МГУ)

2. Магнитный сверхсшитый полистирол в пробоподготовке пищевых продуктов при определении в них ветеринарных лекарственных препаратов (д.х.н. **Дмитриенко С.Г.** и др., МГУ).

16.05.23. Новые спектрометры и их использование в анализе объектов (**Каменщиков А.Е.**, ООО НКЦ «Лабтест, к.х.н. **Карандашев В.К.**, ИПТМ РАН, д.х.н. **Барановская В.Б.**, ИОНХ РАН)

21.06.23. Ионообменная хроматография. Теория и практика (д.х.н. **Долгоносков А.М.** ГЕОХИ РАН, д.х.н. **Нестеренко П.Н.**, МГУ)

29.09.23. 1. Современные методы масс-спектрометрического группового анализа нефти и нефтепродуктов. (д.х.н. **Бродский Е.С.**, ИПЭЭ РАН).

2. Методы пассивной сорбции и извлечение и концентрирование целевых веществ на магнитных частицах как перспективные способы пробоподготовки (д.х.н. **Пирогов А.В.**, МГУ),

24.10.23. 1. Цифровой цветометрический анализ с применением бытовых оптических гаджетов (к.х.н. **Осколок К.В.** и др., МГУ),

2. Цифровая цветометрия с использованием смартфона для определения органических веществ и идентификации объектов анализа (д.х.н. **Амелин В.Г.** и др., Владимирский ГУ).

Санкт-Петербургский семинар по аналитической химии

ОТЧЕТ

о работе Петербургского семинара по аналитической химии

В текущем году начал свою работу **Петербургский семинар по аналитической химии** (д.х.н., профессор Карцова Анна Алексеевна (председатель); д.х.н., профессор Булатов Андрей Васильевич (сопредседатель); к.х.н., профессор Тимофеева Ирина Игоревна (сопредседатель).

В условиях постоянно возрастающего числа аналитических задач аналитическая химия как наука меняет свой образ: все большее внимание уделяется выполнению междисциплинарных исследований. Для их проведения необходимо взаимодействие специалистов, работающих на стыке наук. Семинар проходил по понедельникам (третий понедельник месяца) в 16.00 по адресу г. Санкт-Петербург, Невский пр., д. 1, бизнес-центр, 5-ый этаж, Менделеев холл, 502.

Формат семинара – очно-дистанционный. Ссылка на Zoom-конференцию: на сайте Института химии СПбГУ. Контактная информация: timofeeva.irina.7@gmail.com (Тимофеева И.И.).

 Санкт-Петербургский государственный университет

ПЕТЕРБУРГСКИЕ СЕМИНАРЫ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

16 октября (понедельник) 2023 г в 16:00
Первый семинар посвящен 60-летию Академической гимназии СПбГУ


Лекторы:

**Д.О. Кирсанов**
д.х.н., проф. Институт химии СПбГУ
«Разработка подходов к определению состава растворов цикла переработки облученного ядерного топлива в режиме реального времени»

**А.Ю. Шишов**
к.х.н., проф. Институт химии СПбГУ
«Новые подходы к микроэкстракционному выделению и концентрированию веществ из объектов со сложной матрицей с применением эвтектических растворителей»

Оргкомитет:

**д.х.н., проф. Карцова А.А.**
(Председатель)

**д.х.н., проф. Булатов А.В.**
(Сопредседатель)

**к.х.н., проф. Тимофеева И.И.**
(Сопредседатель)

Первый семинар (16 октября 2023 г.) был посвящен 60-летию Академической гимназии СПбГУ.

- Лекция профессора **Д.О. Кирсанова** (Институт химии СПбГУ) на тему: «Разработка подходов к определению состава растворов цикла переработки облученного ядерного топлива в режиме реального времени»;
- Лекция профессора **А.Ю. Шишова** (Институт химии СПбГУ) на тему: «Новые подходы к микроэкстракционному выделению и концентрированию веществ из объектов со сложной матрицей с применением эвтектических растворителей».

Второй семинар (20 ноября 2023 г.), посвященный памяти профессора Лидии Николаевны Галль.

С лекциями выступили:

- д.ф.-м.н., проф. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН **Н.Р. Галль** «Л.Н. Галль – 65 лет в масс-спектрометрии».
- д.ф.-м.н., научн. сотр. Института химии СПбГУ **В.В. Панчук** «Применение методов хемометрики для обработки данных рентгенофлуоресцентного анализа».

Каждый докладчик получал сертификат.



Третий семинар (18 декабря 2023 г.)

Были заслушаны лекции

- д.фарм.н, профессора **И.И. Тернинко** (Центр контроля качества лекарственных средств, СПХФУ) на тему: «Контроль качества лекарственного растительного сырья и фитопрепаратов – «узкое место» как повод для фальсификации»;

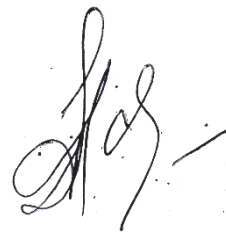
- д.ф.м.н, профессора **А.А. Ганеева** (ГК ЛЮМЭКС) на тему: «Времяпролетная масс-спектрометрия с импульсным тлеющим разрядом – универсальный инструмент современной аналитической химии: от элементного и изотопного анализа твердотельных проб до определения ЛОС и неорганических соединений в окружающем воздухе».

Прошедшие семинары вызвали очень положительный отклик и активный интерес как со стороны участников очного формата, так и подключившихся в режиме онлайн.

В работе семинара в обоих форматах принимали участие сотрудники Института химии СПбГУ, ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, ООО «Петроаналитика», МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет ИЦ "АО" Буревестник", Казанский Химико-Технологический Институт, АО «ГЕНЕРИУМ», ФИЦ КазНЦ РАН, Центра контроля качества лекарственных средств (СПб), СПХФУ)ГК ЛЮМЭКС, Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет Министерства Здравоохранения, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Института Аналитического приборостроения, КубГУ, ФИЦ "Субтропический научный центр РАН", МГУ, ГЕОХИ, гос. университета Белгорода, Саратовский государственный университет гос.

Председатель Санкт-Петербургского
по аналитической химии проф. д.х.н. Карцова
Алексеевна

семинара
Анна



Работа комиссий и отделений совета в 2022 г.

Ассоциация аналитических центров «Аналитика»:

1. Проведено **32-е Ежегодное Общее собрание** членов ААЦ «Аналитика», в ходе которого состоялось заседание нескольких тематических секций:

- «Аккредитация в ААЦ «Аналитика»,
- «Золотой клуб»,
- «Геологический клуб»,
- «Метрологическое обеспечение аналитического контроля»,
- «Аналитический контроль и стандартизация в металлургии черных, цветных и редких металлов»,
- «Вопросы аналитического контроля природных объектов (воды, почвы, руд, горные породы и т.п.) и пищевой продукции»,
- «Инфраструктурное обеспечение аналитического контроля».

В ходе собрания прошло награждение премией «Серебряный моль» лучшей лаборатории года. В 2023 году лауреатом премии стал **Химико-аналитический центр «Арбитраж»** Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д.И. Менделеева» (г. Санкт-Петербург).

2. В рамках программы выставки «АналитикаЭкспо» был организован и проведён семинар на тему «Способы обеспечения качества результатов в испытательной лаборатории», который посетили более 200 участников.

3. В течение года организована **серия семинаров** по повышению квалификации для аналитических лабораторий. Обучено 196 специалистов из лабораторий, выполняющих работы по оценке соответствия.

4. Продолжает работу **Орган по аккредитации ААЦ «Аналитика»**, обеспечивающий международное признание для аккредитованных аналитических лабораторий, провайдеров проверок квалификации и

производителей стандартных образцов. В 2023 году действовали 361 орган по оценке соответствия, аккредитованные ААЦ «Аналитика»:

- аналитических лабораторий 298 (36 аккредитовано в 2023 году впервые);
- производителей стандартных образцов – 12;
- провайдеров проверок квалификации – 11.

5. Подготовлен и размещён в общем доступе перевод новой редакции международного стандарта ISO/IEC 17043:2023 "Оценка соответствия. Основные требования к компетентности провайдеров проверок квалификаций".

Комиссия по информационной поддержке совета постоянно обновляет информацию на сайте совета о мероприятиях, проводимых советом, о событиях и мероприятиях в области аналитической химии в России, о деятельности Журнала аналитической химии.

Объединенная комиссия по хроматографии (Председатели: член-корр. РАН А.К. Буряк и член-корр. РАН О.А. Шпигун, ученый секретарь – Е.В. Рыбакова - **1.03.2023, Москва, ГЕОХИ РАН:** заседание рабочей группы по увековечению памяти М.С. Цвета.

- **1.04 – 31.08. 2023 г.:** Проведен конкурс работ молодых ученых им. М.С. Цвета в честь 120-летия открытия хроматографии. Ответственная Е.В. Рыбакова. Получено 23 заявки (8 по направлению аналитическая химия, 15 – физикохимия обменных и сорбционных процессов). Наградами отмечены 10 работ.

- **21.03.2023., Москва, ИФХЭ РАН:** проведено заседание, посвященное 120 - летию открытия хроматографии. Ответственная – Л.Н. Коломиец. 60 участников.

- **10 – 14.04.2023, Москва, МИСИС:** Курсы повышения квалификации «**Метод ионной хроматографии: теория и практика**» Ответственная Е.В. Рыбакова. Курсы прошли 9 сотрудников из 6 организаций, в том числе из Казахстана.

- **28.04.2023, Москва. ИФХЭ РАН:** Комиссия организовала и провела **Форум отечественных производителей хроматографов** (on-line транслирование). 30 докладов.

- **29.06.2023, Москва:** Международная научно-практическая конференция «**Реалии и перспективы применения российских приборов и материалов**

для хроматографии в целях достижения технологического суверенитета страны». Организаторы: ИФХЭ РАН, ООО «Хромос»; Плехановская академия. 16 докладов.

- **21.06 2023, Москва, ГЕОХИ РАН:** В рамках Московского семинара по аналитической химии проведен семинар на тему **«Ионообменная хроматография. Теория и практика»**.

- **16.10 – 20.10.2023 г., Севастополь, Морской гидрофизический институт РАН:** **Конференция, посвященная 120-летию открытия хроматографии М.С. Цветом**, проведена в рамках II Всероссийской конференции «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях». 109 участников из 41 организации из 20 городов России, из Таджикистана, Чехии и Вьетнама.

- **21.12.2023, Москва, ИФХЭ РАН:** Заседание бюро комиссии, посвященное подведению итогов года и утверждению плана на 2024 г. Ответственные – член-корр. РАН О.А. Шпигун, Е.В. Рыбакова.

- Подготовлена к печати **книга «Отечественная хроматография: от истоков до наших дней»** (к 150-летию со дня рождения МС. Цвета). Ответственные – Е.В. Рыбакова, Л.Н. Коломиец.

Комиссия по анализу нефтей и нефтепродуктов

- Члены комиссии проводили регулярные **консультации сообщества**, занимающегося анализом нефти и нефтепродуктов, по возникающим вопросам.

- Составлена **база контактов** специалистов, занимающихся научными разработками и производственной деятельностью, связанной с анализом нефти и нефтепродуктов.

- Председателем комиссии по анализу нефтей и нефтепродуктов НСАХ РАН Марютиной Т.А. сделан доклад на Ежегодном собрании Ассоциации «Аналитика» на тему **«Определение состава нефтяных образцов. Проблемы и вызовы»**.

- В 2023 году в рамках проведения очередных ВКС семинаров были заслушаны и обсуждены доклады:

- «Управление лабораторным оборудованием» (Болдырев Иван Владимирович. исполнительный директор Ассоциации аналитических центров «Аналитика»);

- «Новые предложения по импортозамещению приборов для анализа нефтепродуктов» (Новиков Евгений Анатольевич к.х.н., генеральный директор ООО «Соктрейд»)

Оценивая активность работы членов комиссии в отчетном периоде (2019-2024) могу особо отметить активную работу Новикова Е.А.

Центральное отделение

- подготовило и провело **три семинара** на 21-ой Международной выставке «АналитикаЭкспо-2023» в КВЦ «Крокус Экспо» (Москва, 11 – 14 апреля 2023г);
- **17 февраля 2023 г.** кафедра Сертификации и аналитического контроля Университета МИСИС подготовила и провела **Научные чтения к 85-летию академика ЮА Карпова «Аналитическая химия в науке, образовании и производств НИТУ МИСИС.** Число участников – 50 человек.

Северо-Западное отделение

- В 2023 г. был организован и провел **три заседания Санкт-Петербургского семинара по аналитической химии.**
- **26 июня – 6 июля 2023, Санкт-Петербургский ГУ:** Курсы повышения квалификации (дополнительная образовательная программа) «**Атомный оптический спектральный анализ**». Ответственный к.х.н. Савинов С.С. 7 слушателей.
- *Институт аналитического приборостроения РАН* совместно с Санкт-Петербургским национальным исследовательским академическим университетом им. Ж.И. Алферова РАН организовали и провели II Ежегодную Всероссийскую молодежную конференцию по методам и приборам для анализа биологических объектов «**АналитБиоПрибор-2023**» (**13 – 14 ноября 2023 г. Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет им. Ж.И. Алферова РАН**). Число участников – 50.

В 2023г. Институт принял участие в **выставках:**

1. Военно-технический форум «Армия-2023» (14 -20 августа 2023г., Москва, КВЦ «Патриот»).

Представлено на стенде:

- Комплекс для выделения нуклеиновых кислот (КВНК).

- Комплект молекулярно-биологических тест-систем систем (КМТС).
 - Генетический анализатор Нанофор-05.
2. «Курчатовский геномный форум» (17 – 20 октября 2023г., Москва, НИЦ «Курчатовский институт»)
- Представлено на стенде:
- Анализатор нуклеиновых кислот АНК-32.
 - Генетический анализатор Нанофор-05.
 - Нанофор-СПС.
3. Санкт-Петербургский международный Научно-образовательный Салон (28 – 30 ноября 2023г., Санкт-Петербург, «Экспофорум»).
- Представлена презентация новой разработки: «Современные тренды носимых устройств. Разработанные интеллектуальные носимые сенсорные системы для медицинского мониторинга».

Центрально-Черноземное отделение

- **январь 2023 г., Воронеж, ВГУИТ: Зимняя школа для учителей химии Воронежской области** (руководитель школы д.х.н., профессор РАН Т.А. Кучменко);
- **25 марта 2023 г., Воронеж, ВГМУ им. Н.Н. Бурденко: Региональная научно-практическая конференция «Фармация и химия: достижения и перспективы»;**
- **17-19 мая 2023 г., Воронеж, Воронежский ГУ: IV Всероссийская школа-семинар с международным участием «Сорбция и хроматография», посвященной 120-летию открытия хроматографии;**
- **1 декабря 2023г., Воронеж, Воронежский ГТУ: Вебинар «Развитие и расширение возможностей научно-технической базы центра коллективного пользования имени профессора Ю.М. Борисова».** Ответственный д.х.н. Рудаков О.Б.;
- **13 января 2024 г., Москва, ВДНХ, Международная выставка-форум «Россия»: В рамках дня Воронежской области были представлены вузы ВГУ, ВГТУ, ВГУИТ, ВГАУ, ВГЛТУ. Инновационный проект от области** представила д.х.н., профессор РАН Кучменко Т.А.;
- **В ВГУ, ВГАУ и ВГУИТ работы на кафедрах аналитической химии ведутся при поддержке 5 грантов РНФ, в том числе 1 молодежный грант, а также грантов 3-х грантов подпрограмм «Старт-1» и «Умник»;**

- В рамках акции РАН по популяризации науки д.х.н., проф. РАН Т.А. Кучменко провела лекции и мастер-классы для учеников старших классов и их родителей в 3-х школах Воронежа. 140 слушателей. Т.А. Кучменко отмечена Благодарностью РАН;

- Работа со СМИ:

1. 30.06: интервью газете «Коммерсант»

<https://vestivrn.ru/news/2023/10/02/voronezhskie-uchyonye-sozdali-pribor-opredelyayushii-sostoyanie-cheloveka-po-zapakhukozhi> Вести Воронеж.

2. Интервью каналу «Научная Россия».

<https://scientificrussia.ru/articles/neocevidnye-zapahi-vokrug-intervu-s-razrabotcikom-sistem-iskusstvennogo-obonania-tatanoj-kucmenko>

3. 2 октября: Вести Воронеж: Воронежские учёные создали прибор, определяющий состояние человека по запаху кожи

4. 4 октября: Комсомольская правда

<https://www.vrn.kp.ru/daily/27564/4832611/> НАУКА

5. Утро России 15.12.23 г.: Утро России (канал Россия) - заметка о разработке портативного прибора диагностики по запаху кожи;

- Получено решение Комиссии по культурному наследию г. Воронежа о создании бюста М.С. Цвету у главного корпуса Воронежского государственного университета и о присвоении имени Михаила Цвета одной из улиц города Воронежа.

Открытие расчетного счета для сбора средств на установку памятника М.С. Цвету в Воронеже.

Данные для перевода добровольного пожертвования на памятник М.С. Цвету у главного корпуса ВГУ в Воронеже (частным лицам)

Назначение платежа (указать обязательно): **Памятник Михаилу Цвету**

Получатель:

ИНН 3666029505

КПП 366601001

р/счет 03214643000000013100

УФК по Воронежской обл.

(ФГБОУ ВО «ВГУ», л/с 20316X50290) (Буква "X" в л/с – латинская!)

Банк получателя: к/сч. 40102810945370000023

ОТДЕЛЕНИЕ ВОРОНЕЖ БАНКА РОССИИ // УФК по Воронежской области
г. Воронеж

БИК 012007084

ОКТМО 20701000

ОГРН 1023601560510

Для перевода средств от организации требуется заключение договора с ВГУ. Форму договора можно получить по запросу: tatyanaeliseeva@yandex.ru (зав. кафедрой аналитической химии ВГУ Елисеева Татьяна Викторовна)

Приволжское отделение

- **14 апреля 2023 г., Самара**, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, кафедра физической химии и хроматографии: Организована XLIX Самарская областная студенческая научная конференция, подсекция **«Физическая, аналитическая химия и хроматография»** (Председатель подсекции заведующая кафедрой Онучак Л.А., onuchakla@mail.ru, секретарь - доцент Кураева Ю.Г., kuraeva81@mail.ru).

Уральское отделение:

- В **2023 г** выпущено **4 номера журнала «Аналитика и контроль»**. Опубликовано 24 статьи, посвященные различным проблемам аналитической химии и аналитического контроля (ФГАОУ ВО УрФУ, Физико-технологический институт, гл. редактор член НСАХ РАН Д.Г. Лисиенко, E-mail: aik.red@gmail.com, Екатеринбург).

- **июнь 2023 г., Екатеринбург, ФГАОУ ВО УрФУ**, Физико-технологический институт, кафедра физико-химических методов анализа: Проведены курсы повышения квалификации работников аналитических лабораторий **«Методические основы атомно-эмиссионного спектрального анализа с применением анализатора МАЭС»**. Куратор - член НСАХ РАН Д.Г. Лисиенко - 19 мая 2023 г., Екатеринбург: Состоялась VI Международная научно-практическая конференция **«Экологическая безопасность в техносферном пространстве. Организаторы:** Уральский государственный экономический университет (УрГЭУ) совместно с Российским государственным профессионально-педагогическим университетом (РГППУ) и Уральским отделением Вольного экономического общества России. Число участников – 96 человек.

- **1 декабря 2023 г., Екатеринбург. УрГЭУ:** Организована **XII Межвузовская олимпиада по химии среди студентов нехимических специальностей и направлений подготовки**. Организаторы - Уральский

государственный экономический университет и Российский государственный профессионально-педагогический университет. Число участников – 65 человек.

- **24 – 27 апреля 2023 г., Екатеринбург:** Организована XXXIII Российская молодёжная научная конференция с международным участием «**Проблемы теоретической и экспериментальной химии**», посвященная 100-летию со дня рождения профессора В.Ф. Барковского. Работала секция «Аналитическая химия и химия окружающей среды». Организаторы: Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Уральское отделение РАН. Секретарь конференции: Волкова Надежда Евгеньевна, (343)251-79-27, E-mail ConferenceUSU@yandex.ru Число участников – 400 человек.

Сибирское отделение

- Алтайский государственный университет, кафедра техносферной безопасности и аналитической химии. В рамках программы развития Университетов Приоритет 20-30 приобретены и размещены в помещении лаборатории атомной спектromетрии кафедры эмиссионный «Plasma 3000» (Китай 2022 г.) и атомно-абсорбционный «Persee» (Китай 2022 г.) спектрометры, Оборудование предназначено для выполнения региональных эколого-химических проектов.

План работы совета на 2024, 2025 гг.

Всероссийские мероприятия

- **26.02 – 01.03., Armenia, Tsaghkadzor:** 14-й Зимний симпозиум по хемометрике. От ИСХ РАН в организации симпозиума участвует Комиссия по хемометрике.

- **16 - 18 апреля 2024 г., Москва, МВК «КрокусЭкспо»:** 22 Международная выставка лабораторного оборудования и химических реактивов «**AnalyticaExpo2024**»; Участие совета в организации научной программы выставки.

- **18 – 19 апреля 2024 г., Москва, ИФХЭ РАН:** Форум «**Хроматографические материалы и приборостроение**». Организатор – Объединенная комиссия по хроматографии

- **12 – 17 мая 2024 г., Екатеринбург, парк-отель «Иволга»:** XI Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа («**ЭМА-2024**»).

Организаторы: Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, Научный совет Российской академии наук по аналитической химии, Объединённый ученый совет по химическим наукам Уральского отделения РАН. Ответственные за мероприятие – д.х.н., профессор Козицина А.Н., д.х.н. Иванова А.В.

E-mail: Alisa-Kozitsina@yandex.ru; a.n.kozitsina@urfu.ru; a.v.ivanova@urfu.ru

- 7 – 12 октября 2024 г., Сочи, Университет Сириус: XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, в программу которого включена секция **«Аналитическая химия: новые методы для химических исследований и анализа»**. Председатели секции – академик РАН Ю.А. Золотов, член-корр РАН В.П. Колотов. Менделеевский съезд в 2024 году будет приурочен к 300-летию Российской академии наук, 190-летию со дня рождения Дмитрия Менделеева и 155-летию Российского химического общества имени Менделеева. Организаторами выступят Российская академия наук, Министерство науки и высшего образования РФ, Фонд "Талант и успех", РХО им. Д. И. Менделеева, ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина РАН.

В программу съезда включен симпозиум **«Современная хроматография и ее перспективы»**, организуемый Объединенной комиссией по хроматографии. Для вопросов по участию и программе конференции Email: MendeleevCongress@mesol.ru

- апрель 2025 г., Москва, МВК «КрокусЭкспо»: 23-я Международная выставка лабораторного оборудования и химических реактивов **«AnalyticaExpo2025»**; Участие совета в организации научной программы выставки;

- 19 – 23 мая 2025 г., Санкт-Петербург: XII Всероссийская конференция **«Экоаналитика 2025»** Организатор – Ассоциация «Экоаналитика», НСАХ РАН, Санкт-Петербургский ГУ.

- сентябрь 2025 г., Краснодар: Всероссийская конференция по методам разделения и концентрирования

Объединенная комиссия по хроматографии

- 18 – 19.04.2024 г, Москва, ИФХЭ РАН: Форум **«Хроматографические материалы и приборостроение»**;

- 2024 - 2025 гг:

- Организация семинаров на базе ИФХЭ РАН, ГЕОХИ РАН. МГУ;
- Проведение **конкурса работ молодых ученых им. М.С. Цвета**;
- Проведение в рамках XXII Менделеевского съезда (7 – 12.10.2024, Сочи, Университет «Сириус») симпозиума «**Современная хроматография и ее перспективы**» и **Российско-китайской конференции по физикохимии поверхности**. Ответственные – член-корр. РАН О.А. Шпигун, д.х.н. А.З. Темердашев, член-корр. РАН А.К. Буряк, Е.В. Рыбакова.
- **октябрь 2025 г., Севастополь: Симпозиум по хроматографии и сорбционным процессам** в рамках III Всероссийской конференции «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях». Ответственные: член-корр рАН О.А. Шпигун, Е.В. Рыбакова

Северо-Западное отделение

1. **Санкт-Петербургский семинар по аналитической химии (первое полугодие 2024 г.)**. 2024 год отмечен многими знаковыми событиями: 300-летие Санкт-Петербургского университета, 300-летие Российской Академии Наук, 190-летие со Дня рождения Дмитрия Ивановича Менделеева:

- **19 февраля 2024 г.** Заседание Петербургского семинара по аналитической химии «Победители конкурса исследовательских работ студентов и аспирантов Института химии СПбГУ», посвященное 300-летию Санкт-Петербургского университета.
- **18 марта 2024 г.** Заседание Петербургского семинара по аналитической химии, посвященное женщинам-ученым Института химии СПбГУ – победителям Всероссийских конкурсов.
- **15 апреля 2024 г.** Заседание Петербургского семинара по аналитической химии, посвященное 300-летию Российской Академии наук.
- **17 июня 2024 г.** Заседание Петербургского семинара по аналитической химии, посвященное 190-летию со дня рождения Д.И.Менделеева.

2. **24 июня – 5 июля 2024 года** (весенний набор) и **9-20 декабря 2024 года** (осенний набор), Санкт-Петербургский ГУ: Курсы повышения квалификации (дополнительная образовательная программа) «**Атомный оптический спектральный анализ**». Ответственные - Савинов Сергей Сергеевич (s.s.savinov@spbu.ru), Мягкова-Романова Марина Анатольевна (m.myagkova-romanova@spbu.ru). Количество слушателей – от 6 до 8.

Приволжское отделение

-апрель 2024 г., Самара, Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, кафедра физической химии и хроматографии: Самарская областная студенческая научная конференция, подсекция **«Физическая, аналитическая химия и хроматография»**. Организаторы мероприятия - Правительство Самарской области, Совет ректоров ВУЗов Самарской области, Ответственные: заведующая кафедрой Онучак Людмила Артемовна, onuchakla@mail.ru, +7(927)7651960, секретарь подсекции доцент Кураева Ю.Г., kuraeva81@mail.ru, +(7927)6856445). Предполагаемое число участников - 15-20 человек.

Уральское отделение

- 2024 г., Выпуск 4 номеров журнала «Аналитика и контроль (25 – 30 статей). Журнал выпускается на базе ФГАОУ ВО УрФУ, гл. редактор Д.Г. Лисиенко, E-mail: aik.red@gmail.com

-июнь 2024 г., Екатеринбург ФГАОУ ВО УрФУ, Физико-технологический институт, кафедра физико-химических методов анализа: Курсы повышения квалификации работников аналитических лабораторий **«Методические основы атомно-эмиссионного спектрального анализа с применением анализатора МАЭС»**. Организатор: Д.Г. Лисиенко, E-mail: d.g.lisienko@urfu.ru, тел. 8(961)766 85 72 . Предполагаемое число участников: 10 сотрудников лабораторий предприятий РФ.

- апрель 2024 г., Екатеринбург, УрФУ: XXXIV Российская молодёжная научная конференция с международным участием **«Проблемы теоретической и экспериментальной химии»**. Секция «Аналитическая химия и химия окружающей среды». . Организаторы: Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Уральское отделение РАН. Ответственный: Волкова Надежда Евгеньевна, (343)251-79-27; E-mail: ConferenceUSU@yandex.ru. Число участников: 400. Сайт конференции: <https://conferenceusu.github.io/#info>.

- май 2024 года, Екатеринбург, УрГЭУ и РГППУ: V Международная научно-практическая конференция молодых ученых, аспирантов, студентов и преподавателей **«Экологическая безопасность в техносферном пространстве»**. Организаторы мероприятия Уральский государственный экономический университет(УрГЭУ) совместно с Российским государственным профессионально-педагогическим университетом (РГППУ).

Ответственные за мероприятие: д.х.н. Стожко Наталья Юрьевна, E-mail: sny@usue.ru; к.т.н. С.В. Анахов, E-mail: sergej.anahov@rsvpu.ru

- декабрь 2024 г., Екатеринбург, УрГЭУ: XIII Межвузовская олимпиада по химии среди студентов нехимических специальностей и направлений подготовки. Организаторы: Уральский государственный экономический университет и Российский государственный профессионально-педагогический университет. Ответственный за мероприятие: д.х.н. Стожко Наталья Юрьевна, E-mail: sny@usue.ru .Число участников 80 человек

- 26-27.11.2024, Ижевск, ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»: II Всероссийская конференция по фундаментальной и прикладной химии “Химия – XXI век”. Организаторы: ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», Удмуртское РОО «Союз научных и инженерных общественных отделений», Удмуртское РО РХО им. Д.И. Менделеева, УрО НСАХ. Ответственные за мероприятие: к.х.н. Трубачева Лариса Викторовна, +73412916434, trub12@mail.ru ; Черепанов Игорь Сергеевич, +73412916437, cherchem@mail.ru. Предполагаемое число участников 100.

КНИГИ

1. **Золотов Ю.А., Вершинин В.И. История и методология аналитической химии.** М.: Лаборатория знаний. 2023. 496 с.

В книге освещается история химического анализа с древнейших времен по наши дни. Рассмотрены этапы развития науки о химическом анализе с древнейших времен, включая начало XXI в. Показано, как менялись приоритеты в выборе объектов анализа, как рождались и развивались методы анализа, когда возникали и как решались трудные проблемы, давшие мощный импульс развитию аналитической химии. Проанализированы тенденции развития этой науки. Приведены сведения об организационных формах и обеспечении совместной деятельности аналитиков. Особое внимание уделено методологическим аспектам аналитической химии.

Предыдущие издания апробированы в ряде университетов России. Новое издание существенно переработано с учетом этого опыта.

Книга предназначена для использования в качестве учебника студентами химических специальностей и направлений классических университетов, а в качестве учебного пособия – аспирантами при их подготовке к сдаче кандидатского экзамена. Книга будет полезна научным сотрудникам и преподавателям, интересующимся историей и методологией химии.

2. **Ю.А. Золотов. Аналитическая химия в Московском университете.** М.: Издательство Московского университета. 2023. 239 с.

Тема книги – аналитическая химия как наука и прикладной химический анализ в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова. Центральное место занимает кафедра аналитической химии химического факультета, ее научные достижения, педагогическая деятельность и ее люди. Рассмотрены также исследования на других кафедрах и факультетах университета. Уделено внимание подготовке кадров высшей квалификации, выпускникам университета, проявившим себя в аналитической химии. Приведен перечень книг по аналитической химии, написанных сотрудниками университета, названы награды, полученные сотрудниками.

3. **В.К. Иванов, А.С. Паевский, Ю.А. Золотов. 275 лет химической науке в России. Первая химическая лаборатория Академии наук.** М.: ТЕХНОСФЕРА. 2023. 100 с.

23 октября 2023 г. исполняется 275 лет со дня основания М.В. Ломоносовым научно-учебной химической лаборатории Академии наук, первой такой лаборатории в России. Это событие послужило началом развития химической науки в нашей стране. В книге описана история создания лаборатории, указаны основные вехи ее длительного и непростого существования (1748 – 1934), начиная от прошений Ломоносова и заканчивая образованием Института общей и неорганической химии АН СССР, в состав которого вошла лаборатория. Дана подробная летопись событий, связанных с деятельностью лаборатории в этот период времени. В приложении приведены выдержки из оригинальных документов, иллюстрирующих оснащение и функционирование лаборатории.

Книга подготовлена в рамках инициативы «Работа с опытом» Десятилетия науки и технологий в России.

4. **Ю.А. Золотов, Л.В. Тумурова. Аналитическая химия в Академии наук.** М.: РАН, 2023. 300 с.

К 300-летию юбилею Российской академии наук авторы подготовили обстоятельный обзор развития аналитической химии членами академии и особенно ее многочисленными институтами. Обсуждается вклад академиков XVIII-XIX веков, но подробнее охарактеризованы достижения учреждений академии в прошлом и нынешнем столетиях и, конечно, рассматривается современное состояние исследований. Много внимания уделено людям – ученым и инженерам, издательской деятельности, инфраструктуре. Помимо работ фундаментального и методического характера рассматриваются и аналитические службы институтов самого разного профиля – геологического, материаловедческого, биологического и т.д.

Книга представляет интерес для всех, кого интересует химический анализ и аналитическая химия как наука. Она окажется полезной и тем, кто интересуется ролью Российской академии наук в мировой науке и в стране.

5. Ю.А. Золотов. Наука о химическом анализе: фрагменты картины.
Сборник материалов. М.: РУСАЙНС, 2023. 202 с.

В издании представлены статьи, выступления, интервью, заметки автора, относящиеся к 2020 – 2022 гг. Затронуты общие аспекты аналитической химии, прежде всего, ее методология, аналитические приборы, люди, делающие науку. Некоторые материалы можно рассматривать как фрагменты летописи российской аналитической химии. В статье о докторских диссертациях высказаны нестандартные соображения.

6. Рудакова Л.В., Рудаков О.Б. Информационные технологии в аналитическом контроле биологически активных веществ. Санкт-Петербург: Изд-во ЛАНь. 2023.

В монографии рассмотрены возможности применения информационно-аналитических систем, цифровых технологий, унифицированных критериев, интегральных показателей и алгоритмов их использования для усовершенствования инструментальных методик химического анализа растворов биологически активных веществ, показаны примеры решения с помощью информационно-аналитических систем задач идентификации и проверки подлинности многокомпонентной продукции с вариативным составом, описаны способы обработки многопараметрического аналитического сигнала, получаемого от мультисенсорных, хроматографических или спектроскопических систем. Книга содержит богатый справочный материал и может представлять интерес не только для аспирантов и студентов естественнонаучных, медицинских, инженерных профилей подготовки в качестве учебного пособия, но и для специалистов, работающих в соответствующих областях науки и промышленности.

7. Майстренко В.Н., Евтюгин Г.А. Энантиоселективные сенсоры. М.: Лаборатория знаний. 2023. 259 с.

Изложены теоретические основы конструирования и функционирования энантиоселективных химических и биологических сенсоров, приведены примеры их практического применения. Рассмотрены возможности сенсоров в решении задач химии, биологии, медицины, фармацевтического анализа. Большое внимание уделено новым направлениям в конструировании и применении энантиоселективных сенсоров — использованию углеродных и композитных материалов на основе фуллеренов, графена и нанотрубок, наночастиц металлов, ионных жидкостей, биоматериалов, полимеров, самоорганизующихся и мультиэлектродных систем типа «электронный язык»,

детектированию оптически чистых соединений в биологических жидкостях и лекарственных средствах.

Для научных работников и специалистов, работающих в области аналитической и фармацевтической химии, биологии и медицины, а также для преподавателей, студентов и аспирантов химических, биологических и медицинских специальностей вузов.

8. Арыстанбекова С., Лапина М.С., Волынский А.Б. **Современные методы анализа легкого углеводородного сырья и продуктов его переработки.** Изд-ние 2-е. Санкт-Петербург: Лань. 2023. 341 с.

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

9. Буряков И.А., Буряков Т.И. **Экспресс-технологии обнаружения взрывчатых веществ.** Федер. ядерная орг., Федер. гос. унитарное предприятие "Науч.-исслед. технол. ин-т им. А.П. Александрова" Санкт-Петербург: Грейт Принт, 2023. 632 с.

В монографии приведен состав и свойства взрывчатых веществ и их компонентов. Описаны типичные объекты обнаружения экспресс-технологиями инструментального анализа - следы/микрочастицы подлежащих контролю веществ на различных поверхностях или их пары в воздухе. Проведен анализ и сопоставление основных аналитических и эксплуатационных характеристик дистанционных лазерных спектроскопических технологий, а также не дистанционных. Расчитана на широкий круг специалистов в области контроля за незаконным оборотом взрывных устройств и взрывчатых веществ.

Авторский указатель

- Алфимов М.В. 3
Амелин В.Г. 196, 216
Ананьева И.А. 58
Анахов С.В. 230
Андреев А.В. 210
Анохина Е.П. 149
Апяри В.В. 26, 28, 32, 71, 159
Архипенко А.А. 10, 173
Арыстанбекова С. 233
Аширова В.И. 154
- Баженова Л.С. 169
Барам Г.И. 210
Барановская В.Б. 10, 15, 23, 173, 202, 215
Баскин З.Л. 210
Беклемишев М.К. 138, 215
Беланова Н.А. 73
Белова В.В. 80
Бессонова Е.А. 68, 75, 132, 171
Бобрешова О.В. 94
Богданова Е.В. 149
Богомоллов А.Ю., 8, 201
Болдырев И.В. 221
Большов М.А. 201, 203, 210
Борисов Р.С. 44, 204
Бродский Е.С. 215
Буланова А.В. 62, 210
Булатов А.В. 216
Булучевский Е.А. 55
Бурмистрова Н.А. 34, 113
Бурьлин М.Ю. 22, 37
Буряк А.К. 43, 220, 228
Буряков И.А. 233
Буряков Т.И. 233
Бутырская Е.В. 96, 129
Буяновская А.Г. 115
- Вандышев Д.Ю. 140
Васильева И.Е. 20, 21, 116, 174, 175, 203, 206
Васильева М.В. 197
Вершинин В.И. 23, 169, 193, 231
Веселова И.А. 100, 102
Вирюс Э.Д. 48
Вихарева Е.В. 63
Волков Д.С. 16, 27, 52, 81
Волкова Н.Е. 226, 229
Волчек В.В. 64
Вольнский А.Б. 233
Воронюк И.В. 128
Вострокнутова Е.В. 176
Вохмянина Д.В. 92
Ву Хоанг Иен 127, 148
- Гавриленко М.А. 142
Гавриленко Н.А. 141, 210
Галль Н.Р. 217
Гансеев А.А. 51, 210, 218
Гармай А.В. 9, 10
Гашимова Э.М. 39
Голуб А.Я. 119
Голубицкий Г.Б. 197
Горбовская А.В. 4
- Горбунова М.В. 32
Горяева Л.И. 190
Горячева И.Ю. 34, 112, 156
Гражулене С.С. 150
Грачев С.А. 197
Гречников А.А. 51, 202
Григорович К.В. 3
Григорьев А.М. 210
Губин А.С. 80, 126
Гусельникова Т.Я. 17, 157
Гуськов В.Ю. 81, 210
- Даванков В.А. 210
Дворкин В.И. 210
Дзантиев Б.Б. 107, 201, 202, 210
Дмитриенко С.Г. 26, 32, 71, 159, 215
Долгих И.Ю. 121
Долгоносоев А.М. 215
Домбровская М.А. 172
Доровская Е.С. 140
Доронин С.Ю. 25, 131, 143
Доронина М.С. 10, 23, 173
- Евтюгин Г.А. 86, 109, 203, 214, 232
Елисеева Т.В. 129, 137, 225
Еремин С.А. 103, 197, 215
Ермаков С.С. 89
Ермолаева Т.Н. 9, 13, 14, 114, 115, 149, 150, 161
Ермолин М.С. 136
Ерошенко Н.Н. 56
- Жарков Г.П. 25, 121
Жердев А.В. 198, 210
- Зайцева П.В. 37
Захарченко Е.А. 215
Звягина О.В. 155
Зенкевич И.Г. 54, 65, 165
Зиятдинова Г.К. 100
Золотов Ю.А. 3, 192, 193, 200, 203, 209, 210, 212, 227, 231, 232
Зырянова И.Н. 172
Зяблов А.Н. 39, 94, 96, 127, 131, 148, 193, 194
- Ивансеев А.И. 136
Иванникова Н.В. 187
Иванов А.В. 117, 215
Иванов В.К. 231
Иванова А.В. 85, 227
Иванова Р.Э. 197
Изотов Б.Н. 210
Ионов Д.С. 151
Ищенко А.А. 210
- Казимирова К.О. 122, 154
Каменщиков А.Е. 215
Каминская С.В. 104
Камнев А.А. 201, 202
Канаева Ю.В. 188
Као Ньят Линь 38, 96
Капитанова О.О. 102
Карандашев В.К. 200, 215

- Карпицкий Д.А. 133
 Карпов С.И. 128
 Карцова А.А. 3, 68, 75, 77, 79, 132, 133, 158, 171, 206, 216
 Карякин А.А. 198
 Качин С.В. 12
 Кирсанов Д.О. 89, 162, 166, 198, 205, 217
 Киселева И.Н. 209, 212, 213
 Киселева М.Г. 215
 Кожина Е.С. 144
 Козицина А.Н. 85, 198, 210, 227
 Коломиец Л.Н. 220, 221
 Колотов В.П. 3, 202, 203, 205, 209, 212, 227
 Колпакова Е.К. 182, 184
 Кононихин А.С. 198
 Копеева А.Г. 155
 Коробова Л.А. 164
 Корогаева А.Д. 17
 Короткова Н.А. 10, 15, 173
 Костанян А.Е. 80
 Костюкевич Ю.И. 49, 210
 Косырева И.В. 25, 143, 144
 Косяков Д.С. 47
 Кравченко А.В. 79
 Крашенинина М.П. 179
 Кремлева О.Н. 172
 Кропачева Т.Н. 24, 87
 Крылов А.И. 210
 Крысанова Т.А. 117, 127
 Кубракова И.В. 201, 202, 210
 Кузнецов В.В. 70
 Кулапина Е.Г. 97
 Кураева Ю.Г. 225, 229
 Курбатова В.Д. 53, 126
 Кучменко Т.А. 140, 145, 147, 148, 150, 151, 155, 164, 204, 223, 224
 Кушнир А.А. 80, 126
- Лабусов В.А. 210
 Лабутин Т.А. 168
 Лаврухина О.П. 196
 Лапина М.С. 233
 Лебедев А.Т. 42
 Лебедева Е.Л. 120
 Лейкин А.Ю. 200
 Лепешонкова Ю.В. 17
 Лисиенко Д.Г. 172, 211, 225, 229
 Лисицкая Р.П. 147
 Ломакина Г.Ю. 104
 Лоханина С.Ю. 24
- Майстренко В.Н. 211, 232
 Макаренко Т.Н. 64
 Макеева Д.В. 158
 Максимова В.В. 135
 Малахова С.Ю. 188
 Мальцев А.С. 4
 Маркин А.В. 35
 Марьина Г.Е. 10
 Марьютин Т.А. 213
 Медведев Н.С. 18, 53, 126
 Медянцева Э.П. 112, 139
 Мелехин А.О. 197
 Мельник Е.А. 120
 Менжулина Д.А. 147, 148, 164
 Михеев И.В. 29, 31
 Михельсон К.Н. 210
- Мокшина Н.Я. 3, 26, 134
 Монахова Ю.Б. 33
 Моногарова О.В. 9, 10
 Моросанова Е.И. 102, 210
 Москвин Л.Н. 53, 118, 137, 139
 Моходоева О.Б. 135, 215
 Мураховский И.А. 147, 148, 164
 Мягкова-Романова М.А. 228
 Мясоедов Б.Ф. 3
- Нагорная С.И. 17
 Нестеренко П.Н. 215
 Неудачина Л.К. 25, 119, 120, 121, 210
 Никитин П.И. 215
 Николаев Е.Н. 3, 198
 Новиков Е.А. 213, 222
- Овсенко С.Т. 16
 Огарев Н.П. 197
 Онучак Л.А. 210, 225, 229
 Осколок К.В. 9, 10, 216
- Павлинский Г.В. 211
 Паевский А.С. 231
 Панкратов А.Н. 192
 Панчук В.В. 167, 210, 217
 Парамонова С.Е. 86
 Паршина А.В. 94
 Паутова А.К. 215
 Пахомова О.А. 26, 134
 Пашкова Г.В. 202
 Пашкова Е.Б. 56
 Петрова К.В. 15
 Петрова Н.И. 17
 Петрова Ю.С. 25, 120, 121
 Пирогов А.В. 56, 69, 216
 Полякова Е.В. 17
 Помазанов В.В. 210
 Померанцев А.Л. 163
 Попик М.В. 56
 Порфирьева А.В. 110
 Постнов В.Н. 118
 Потапов А.М. 38
 Потапов М.А. 126
 Почивалов А.С. 203, 214
 Проскурнин М.А. 16, 27, 29, 31, 52, 81, 160
 Просунцова Д.С. 58
 Пупышев А.А. 37, 201, 211, 215
- Разницына В.М. 62
 Ревельский И.А. 211
 Ревенко А.Г. 202
 Резанов И.В. 55
 Решетилов А.Н. 114
 Родин А.В. 199
 Родин И.А. 72
 Родинков О.В. 118, 172, 210
 Рожманова Н.Б. 59
 Романова Т.Е. 64
 Рудаков О.Б. 210, 223, 232
 Рудакова Л.В. 232
 Русанова Т.Ю. 25, 170, 203, 204, 209
 Рыбакова Е.В. 206, 220, 221, 228
 Рыжкова И.Ю. 190
- Савинов С.С. 16, 222, 228
 Сальников В.С. 55

- Сапрыкин А.И. 18, 53, 126, 151, 202
Сахаров И.Ю. 105
Селеменев В.Ф. 73
Сирро С.В. 198
Скиба Т.В. 86
Скориков В.Н. 140
Смирнова С.В. 130
Смирнова Т.Д. 159
Собина А.В. 180
Собина Е.П. 172, 176
Созин А.Ю. 67
Соловьева Н.А. 198
Сорочкина Т.Г. 68
Ставрианиди А.Н. 72, 210, 215
Статкус М.А. 11, 62
Статкус М.А. 210
Степановских В.В. 182, 184, 185, 186
Стожко Н.Ю. 91, 230
Студенок В.В. 172
Сумина Е.Г. 65, 210
Суркова А.А. 8
Суслова В.В. 172
Суханов П.Т. 80, 126
Сырьева А.В. 55
Сысоев А.А. 50
- Тарасов А.В. 82, 146, 164
Темердашев А.З. 41, 201, 202, 228
Темердашев З.А. 19, 66, 73, 203
Темерев С.В. 117, 138
Тернинко И.И. 218
Тимербаев А.Р. 210
Тимофеева И.И. 209, 213, 216
Тимошкин А.Ю. 198
Тихомирова Т.И. 28
Тищенко В.В. 196
Толмачева В.В. 71, 197
Третьяков А.В. 196
Третьякова М.В. 184, 185
Троицкий Д.Ю. 53
Трубачев А.В. 88
Трубачева Л.В. 24, 88, 230
Тумская А.В. 144
Тумурова Л.В. 231
Туровский Я.А. 193
Тюмина Е.А. 63
- Угарова Н.Н. 104
Ужель А.С. 58
- Умарханов Р.У. 149, 150, 155
Ускова Е.Н. 197
Усова С.В. 55
- Фарафонова О.В. 114, 115, 149, 150, 161
Федотов П.С. 118, 136, 215
Филатова Д.Г. 12
Филиппов М.Н. 214
Финкельштейн А.Л. 210
Франкевич В.Е. 213
Фролова А.О. 126
Фурлетов А.А. 26, 159, 203, 214
- Хабибуллин В.Р. 31, 160
Хамизов Р.Х. 3
Хузагалеева Р.К. 182, 184
- Цизин Г.И. 62
Цыганкова А.Р. 17, 157
- Чеботарев В.К. 210
Черепанов И.С. 28, 230
Чернобровкина А.В. 60, 70
- Шабанова Е.В. 20, 21, 116, 174, 175
Шабельский В.С. 147
Шайдарова Л.Г. 110
Шаока З.А.Ч. 197
Шафигулин Р.В. 62
Шеховцова Т.Н. 100
Шимолин А.Ю. 180
Широкова В.И. 13
Шихалиев Х.С. 126
Шишов А.Ю. 209, 213, 215, 217
Шпигун О.А. 3, 56, 206, 213, 220, 221, 228
Штин С.А. 83
Штыков С.Н., 122, 152, 154, 201, 202, 205
Шуба А.А. 149, 150
Шуваева О.В. 64
Шумянцева В.В. 84, 107
- Щемелев И.С. 117
Щукина Е.П. 190
Щукина М.Ю. 182, 186
- Якимова Н.М. 137
Якубенко Е.В. 9, 13, 14
Яшин Я.И. 211