

Российская академия наук  
Отделение химии и наук о материалах



**НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН**  
по аналитической химии

***Материалы XXXIII годичной сессии***

***Научные достижения в 2008 г.***

***Научно-организационная  
деятельность совета***

***Международные конференции***

***Книги***

**Москва 2009**

Бюро совета благодарит членов комиссий, отделений совета и организации, представившие материалы в отчет за 2008 г., а также председателей комиссий, участвовавших в составлении отчета.

*Научный совет РАН по аналитической химии поздравляет с получением премии правительства Российской Федерации 2008 г. в области науки и техники за создание и промышленное применение новых экстракционных процессов и комбинированных гидрометаллургических схем для переработки нетрадиционного и техногенного сырья и промежуточных продуктов производства редких и цветных металлов академика **Ю.А. Золотова**, д.х.н. **В.В. Белову**, члена-корр. РАН **А.И. Холькина** и других авторов работы.*

*Научный совет поздравляет  
Лауреатов премий НСАХ РАН 2008 года  
д.х.н. **Ю.Г. Власова**  
за работы в области создания химических сенсоров,  
к.т.н. **Н.П. Ильина**,  
за создание и развитие электронно-зондового рентгеноспектрального  
микроанализа,  
к.х.н. **А.В. Булатова**,  
за цикл работ «Циклический инъекционный анализ жидких и газообразных сред»,  
к.х.н. **А.Я. Яшина**,  
за работы в области ионной и жидкостной хроматографии с  
амперометрическим детектированием.*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....</b>	<b>5</b>
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ. ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ. НОВЫЕ РЕАГЕНТЫ. ...	5
МЕТРОЛОГИЯ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ АНАЛИЗА. РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА .....	7
ХЕМОМЕТРИКА, МАТЕМАТИЗАЦИЯ И АВТОМАТИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА .....	12
ДРУГИЕ ОБЩИЕ ВОПРОСЫ .....	16
<b>МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ .....</b>	<b>17</b>
ПРОБООТБОР И ПРОБОПОДГОТОВКА.....	17
МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ И ИДЕНТИФИКАЦИИ .....	18
МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ.....	19
<i>Сорбция</i> .....	19
<i>Экстракция</i> .....	27
<i>Другие методы</i> .....	28
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА .....	29
<i>Потенциометрия</i> .....	29
<i>Вольтамперометрия</i> .....	34
<i>Амперометрия</i> .....	40
<i>Кулонометрия</i> .....	40
ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ.....	43
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ.....	48
<i>Газовая хроматография</i> .....	48
<i>Высокоэффективная жидкостная хроматография</i> .....	48
<i>Тонкослойная хроматография</i> .....	51
<i>Хромато-масс-спектрометрия</i> .....	52
<i>Капиллярный электрофорез и близкие методы</i> .....	53
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ.....	55
<i>Методы атомного спектрального анализа</i> .....	55
<i>Рентгеновские методы</i> .....	57
<i>Методы молекулярного спектрального анализа</i> .....	60
<i>Лазерные методы</i> .....	64
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ .....	66
МЕТОДЫ ЛОКАЛЬНОГО АНАЛИЗА И АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ.....	71
ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	73
КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА .....	74
БИОХИМИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА .....	75
ТЕСТ-МЕТОДЫ .....	84
ПРОТОЧНЫЙ АНАЛИЗ .....	87
ОРГАНИЗОВАННЫЕ СРЕДЫ В АНАЛИЗЕ.....	90
НАНОАНАЛИТИКА .....	91

Иные методы определения .....	93
<b>АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ .....</b>	<b>94</b>
<b>АНАЛИЗ ВАЖНЕЙШИХ ОБЪЕКТОВ.....</b>	<b>99</b>
Минеральное сырьё .....	99
Неорганические соединения, в том числе особо чистые вещества и полупроводниковые материалы.....	101
Благородные металлы .....	107
Природные и синтетические вещества, элементоорганические соединения, полимеры.....	110
Биологические и медицинские объекты, фармацевтические препараты .....	113
Пищевые продукты и корма .....	120
Природный газ, нефть и нефтепродукты .....	126
Объекты окружающей среды.....	131
<i>Воды.....</i>	<i>131</i>
<i>Воздух .....</i>	<i>137</i>
<i>Почвы, донные отложения.....</i>	<i>138</i>
<i>Некоторые результаты прикладных исследований.....</i>	<i>139</i>
Прочие объекты.....	143
<b>НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ СОВЕТА В 2008 Г. ....</b>	<b>145</b>
<b>МЕЖДУНАРОДНЫЕ КОНФЕРЕНЦИИ И ВЫСТАВКИ.....</b>	<b>207</b>
<b>КНИГИ .....</b>	<b>211</b>
<b>СПИСОК ОРГАНИЗАЦИЙ, ПРЕДПРИЯТИЙ И ФИРМ, ПРИСЛАВШИХ МАТЕРИАЛЫ В ОТЧЕТ 2008 Г.....</b>	<b>213</b>

*В Научный совет РАН по аналитической химии в 2008 г. поступили отчеты из 84 институтов РАН, вузов и других организаций. Поступившие материалы, разделенные по различным направлениям аналитической химии и отредактированные председателями соответствующих комиссий совета, составили настоящий отчет. Некоторые разделы заканчиваются выводами, в которых оценены представленные работы, отражены их уровень и актуальность, указаны направления, на которые следует обратить больше внимания.*

## **ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

### **Теоретические основы. Исследование равновесий. Новые реагенты.**

*В Уральском ГУ* исследован новый органический реагент - N-метил,N-(2-карбоксиил)-орто-аминобензойная кислота (синтезирован в ИОС УрО РАН): изучены его протолитические свойства, определен состав и константы устойчивости комплекса с медью(II). Показана возможность использования реагента для спектрофотометрического определения меди.

*В Удмуртском ГУ* спектрофотометрически изучены равновесия в двойных и тройных системах, содержащих ионы кобальта (II) и никеля (II), нитрилотриуксусную кислоту и дикарбоновые кислоты; изучены гомо- и гетеролигандные комплексные соединения ионов ртути (II) с гидроксикарбоновыми кислотами (аспарагиновая, винная, лимонная) и комплексами НТА, ИДА, ГЭИДА. Определен состав комплексов, области pH их формирования и существования, рассчитаны константы устойчивости однородно- и смешанолигандных комплексных соединений.

*На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ совместно с Саратовским военным институтом биологической и химической безопасности* изучены ионные ассоциаты катионов халькогенпириллоцианиновых красителей с неорганическими анионами. Определен состав и химико-аналитические характеристики ассоциатов; константы устойчивости ассоциатов 2,6-дифенил-4-(диметиламиностирил)пириллия с рядом анионов. Показаны перспективы применения данных систем для фотометрического определения анионов.

*В Казанском ГУ* синтезированы  $\alpha$ -аминометилфосфиноксиды и  $\alpha$ -аминометилфосфонаты, а также симметричные и несимметричные бисаминофосфорильные соединения с липофильными заместителями при атомах

фосфора и азота, с различными донорными фрагментами. Определены константы основности этих соединений. Изучены мембранно-транспортные свойства новых фосфиноксидов по отношению к моно-, ди- и трехосновным карбоновым кислотам. Установлена зависимость эффективности транспорта от числа и взаимного расположения фосфинильных групп, природы заместителей у атомов фосфора и азота; выявлена специфическая роль гидроксигруппы. Обнаружена чувствительность ди- и трехосновных субстратов к длине углеводородной цепи в аминфосфиноксидах с диаминым фрагментом.

*На кафедре АХ МГУ* пенополиуретан (ППУ) предложен в качестве твердого полимерного реагента для определения нитрит-ионов и ванилина. В основу определения нитрит-ионов положена реакция диазотирования концевых толуидиновых групп ППУ в кислой среде с последующим сочетанием полимерного катиона диазония с 3-гидрокси-7,8-бензо-1,2,3,4-тетрагидрохинолином. Образующееся интенсивно окрашенное полимерное азосоединение может быть удобной аналитической формой для определения нитрита с помощью спектроскопии диффузного отражения ( $c_{\min} = 0,7$  нг/мл). В основу определения ванилина положена реакция конденсации концевых толуидиновых групп ППУ с ванилином, приводящая к образованию окрашенного полимерного основания Шиффа.

*В Кубанском ГУ* синтезированы и охарактеризованы новые полидентантные соединения на основе гетарилформазапов (3-гетарил и 1-карбоксимидамидформазапы), содержащие в качестве гидразонной компоненты различные комбинации арил- и гетарилгидразонов альдегидов и альдгидразонов других типов. Предложена схема получения формазапов в условиях межфазного катализа с использованием тетрабутиламмония гидросульфата как межфазного катализатора с выходами продуктов 65-70%. Методами ЯМР (1H, 13C), УФ-, ИК- и масс-спектрометрии определено строение полученных соединений. В спектрах <sup>13</sup>C ЯМР формазапов присутствуют сигналы всех магнитнонеэквивалентных углеродных атомов. Установлено, что чувствительным к строению и пространственной структуре формазапов является положение максимума длинноволновой полосы в электронном спектре, смещение которого составляет около 100 нм в зависимости от строения субстрата. Квантово-химическими

расчетами установлены наиболее устойчивые конформации и расположение азогрупп  $-C=N-$  связи. Исследованы кислотнo-основнoе свойства полученных веществ в водно-этанольной среде, установлено, что формазапы, переведенные в анионную форму, представляют собой многокислотные основания, протонирование которых имеет ступенчатый характер, определены условные константы протонирования.

### **Метрология и стандартизация анализа. Разработка стандартных образцов состава**

**Метрология и стандартизация анализа. Во «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»** разработана концепция метрологического комплекса для обеспечения единства измерений параметров углеродных наноструктурированных материалов (фуллеренов и нанотрубок) и продукции наноиндустрии на их основе. Метрологический комплекс включает комплект высокоточной аналитической аппаратуры на основе методов зондовой и электронной микроскопии, Раман-спектpометрии, ИК-Фурье спектpометрии, высокоэффективной жидкостной хроматографии, рентгеновской диффpактометрии и масс-спектpометрии; комплект аттестованных методик исследования и калибровки средств измерений основных параметров углеродных наноструктурированных материалов, а также комплект соответствующих стандартных образцов. Комплекс предназначен для измерения следующих физико-химических характеристик фуллеренов и углеродных нанотрубок, подлежащих сертификации при выпуске промышленных партий: диаметра от 0,5 нм; длины от 50 нм; атомной структуры поверхности от 0,1 нм; угла хиральности от  $1^0$ ; многостепенности от 1 до 5; степени очистки (массового содержания целевых компонентов) от 10%; степени агрегации; внешней удельной поверхности; доступного внутреннего объема (объема микропор); изомерного состава с содержанием целевого компонента не ниже 99 % мол; масс-спектра примесей.

Потенциальными потребителями результатов работы являются промышленные предприятия и организации, выпускающие углеродные наноструктурированные материалы: нанотрубки, фуллерены и фуллереноподобные вещества (экзо- и эндофуллерены, фуллероиды, астралены, «нанолуковицы» и «нанобаррели»);

организации и метрологические службы, обеспечивающие контроль качества изделий нанотехнологий и продукции наноиндустрии; метрологические институты, центры стандартизации и метрологии, центры метрологического обеспечения и оценки соответствия наноматериалов, нанотехнологий и продукции наноиндустрии; центры коллективного пользования, предприятия, организации, вузы и научно-образовательные центры «Нанотехнологии», разрабатывающие и производящие продукцию нанотехнологий; научно-исследовательские организации, институты, лаборатории и ВУЗы, осуществляющие фундаментальные исследования и работы в области развития нанотехнологий; организации, разрабатывающие технологическую и измерительную составляющие нанотехнологий, обеспечивающие приборно-аналитические измерения. Результаты проекта должны быть конкурентоспособными на мировом рынке.

Разработаны методы контроля соответствия установленным метрологическим характеристикам серийно выпускаемых стандартных образцов (СО) состава газовых смесей в баллонах под давлением. Методы метрологического контроля распространяются на СО, утвержденные в качестве государственных стандартных образцов (ГСО) и применяемые в качестве рабочих эталонов 0-го и 1-го разрядов на основе СО, СО<sub>2</sub>, С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub>, С<sub>6</sub>Н<sub>14</sub>, СН<sub>4</sub>, О<sub>2</sub> в газе-разбавителе в диапазоне содержания целевого компонента 0,1 – 100 %. Разработанные методы позволяют решить задачу обеспечения сопоставимости результатов аттестации однотипных ГСО, выпускаемых различными заводами. Возможность метрологического контроля ГСО как продукции всей совокупности заводов в целом (путем установления норматива на воспроизводимость и контроля соответствия ГСО этому нормативу) позволит делать заключение о качестве продукции в независимости от завода – производителя. Кроме того, разработанные методы контроля качества продукции позволяют в 3 раза сократить затраты на контроль качества ГСО и уменьшить брак поверки газоаналитических приборов в 2,5 раза. Методы контроля предназначены для применения во «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» и на заводах, серийно выпускающих ГСО 0-го и 1-го разрядов в баллонах под давлением. Аналогичные методы контроля за рубежом отсутствуют.

В 2008г. разработаны стандарты:



– «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах» (вводится в действие на территории РФ с 1 марта 2009г.).

– Комплекс межгосударственных стандартов из 7 частей «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности».

– «Анализ газов. Приготовление градуировочных газовых смесей.

Гравиметрический метод».

– «Газы горючие природные. Расчетный метод определения объемной теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе».

– «Газ природный. Руководство по отбору проб».

Разработаны рекомендации:

-«Сахариметрия». «Автоматизированные рефрактометры. Методы и средства поверки»

- «Государственная система обеспечения единства измерений. Методы контроля соответствия серийно выпускаемых стандартных образцов состава газовых смесей в баллонах под давлением установленным метрологическим характеристикам»

В 2008г. разработаны новые методики определения в области газового анализа, анализа органических и неорганических веществ и биоанализа в рамках международных исследований, проводимых под эгидой Консультативного комитета по количеству вещества (CCQM) Международного комитета мер и весов (CIPM) и Международного бюро мер и весов: «Относительное количественное определение фрагментов геномной ДНК, выделенных из биологических тканей», «Перетроиды в яблочном соке», «Определение акриламида в картофельных чипсах», «Соленость морской воды», «Следы элементов в сухом соевом масле», «Содержание As, Hg, Se и метилртути в морской рыбе», «Химический состав глины», «Озон на атмосферном уровне».

**Стандартные образцы.** Во «ВНИИМ им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА» в 2008 г. утверждены 62 новых типа стандартных образцов состава веществ. 54 типа зарегистрированы в качестве ГСО, в том числе комплекты СО содержания нефтепродуктов в водорастворимой матрице и ГСО раствора 2,4,6-тринитротолуола. Разработан набор СО 8-параметрового гематологического

контроля. Они представляют собой суспензию лейкоцитов и эритроцитов животных в плазме донорской крови. Аттестуемые характеристики – счетные концентрации эритроцитов и лейкоцитов в интервалах значений, соответствующих норме и патологии. Границы относительной погрешности аттестованного значения  $\pm 7\%$ . Разработаны новые технологии приготовления высокоточных газовых смесей для градуировки аналитической аппаратуры в рамках международных исследований, проводимых под эгидой Консультативного комитета по количеству вещества Международного комитета мер и весов: «Оксид углерода в азоте (на уровне 5 ppm)», «Определение примесей в метане», «Меркаптаны в метане». Результаты всех международных исследований, проводимых под эгидой CCQM CIPM, позволили увеличить число российских позиций измерительных и калибровочных возможностей высшей точности в международной базе данных, представленных на сайте Международного бюро мер и весов [www.bipm.org](http://www.bipm.org). В настоящее время общее число измерительных и калибровочных возможностей высшей точности в области физико-химических измерений, зарегистрированных на основе результатов исследований ВНИИМ, составляет 230 позиций.

**В ИГХ СО РАН** разработана коллекция из 4-х стандартных образцов состава байкальских биологических материалов: водное растение элодея канадская, травосмесь луговая, лист берёзы, мышечная ткань байкальского окуня, - в которых аттестованы 34, 38, 41 и 17 компонентов/элементов соответственно. Образцы внесены в раздел "Стандартные образцы" Государственного реестра РФ. Три образца признаны как международные СО государствами Армения, Беларусь, Болгария, Грузия, Кыргызстан, Словакия, Украина и внесены в реестр СО КООМЕТ. Обновлено и дополнена информация о коллекции ГСО, разработанных в ИГХ СО РАН, на сайте <http://www.igc.irk.ru>.

**В УИМ УрО РАН** установлены причины возникшего невоспроизведения аттестованных характеристик ГСО при определении кислорода методом восстановительного плавления на приборах последнего поколения с новой аналитической программой. Такими причинами являются автоматическое исключение поверхностного адсорбированного кислорода из общего результата анализа (получение содержания «объемного» кислорода); градуировка приборов по СО, а не по дозе определяемого кислорода (это относится и к азоту, и к

водороду), что приводит к дополнительной существенной погрешности, которая складывается из неопределенности СО и погрешности метода анализа и достигает при малых содержаниях (до 0,004%) 30% отн. Показана необходимость аттестации объемного кислорода при разработке новых ГСО. Разработаны дополнения к паспортам СО, содержащие информацию об объемном кислороде.

**В УГТУ–УПИ** выпущена и аттестована вторая партия ГСО состава растворов ионов редкоземельных элементов – европия (III), самария (III), гадолиния(III) , диспрозия (III), а также тория (IV) и урана (с аттестованным содержанием изотопа уран-235 и урана общего). Образцы предназначены для метрологического обеспечения методов масс-спектрального, атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой и других видов анализа. Продлены сроки действия типов и годности СО состава платины (комплект из 5 образцов), осмия (комплект из 5 образцов), иридия (комплект из 6 образцов), предназначенных для метрологического обеспечения методик атомно-эмиссионного спектрального анализа. При участии ЗАО "УРАЛИНТЕХ" разработаны и аттестованы методики эмиссионного спектрального анализа с возбуждением в индуктивно связанной плазме сплавов на основе благородных металлов ЗлПлПдИн 84-8-5 и ПдЗлСр 75-6-8,5 (Свидетельства Ростехрегулирования №№ 467, 468 соответственно).

**В Уральском ГЛТУ** предложены решения, позволяющие облегчить создание стандартных образцов, аттестованных по содержанию микро- и ультрамикромпонентов, защищенные четырьмя патентами РФ. Эти СО должны обеспечить достоверность зависимостей, основанных на результатах определения содержания компонентов в веществах, материалах, средах. Обеспечение достоверности подобных зависимостей осложнено систематическими погрешностями результатов анализа, резко возрастающими по мере уменьшения определяемых содержаний. Не препятствуя установлению *вида* зависимости, наличие указанных погрешностей приводит к смещению её *положения* на плоскости координат в системе «состав – свойство» от её (зависимости) истинного положения. На примере жизненного цикла материалов выполнен анализ факторов, влияющих на достоверность зависимостей на всех этапах указанного цикла – исследованиях с целью создания и пополнения баз данных о материалах; уточнении зависимостей применительно к материалам, перспективным для

практического использования; стандартизации материалов; разработке технологических регламентов их производства; производству, контролю готовой продукции. Показано, что суперпозиция систематических погрешностей результатов анализа, могущих возникать на каждом из указанных этапов, приводит к ряду существенных отрицательных последствий. Зависимости «содержание микро- и ультрамикркомпонентов – свойство» являются предметом исследований в материаловедении (включая исследование исходных веществ для создания наноматериалов), экологии, биологии, фармакологии и других отраслях.

*В Удмуртском ГУ* изготовлены стандартные образцы для контроля состава воды природной и сточной. Проведена метрологическая аттестация образцов с участием аналитических лабораторий Удмуртской Республики в ходе проведения межлабораторных сравнительных испытаний. Образцы являются многокомпонентными сухими смесями, по составу приближенными к реальным объектам. Результаты, полученные в ходе аттестации, позволяют применять эти образцы для внешнего и внутреннего контроля качества результатов определений в экоаналитических лабораториях.

*В лаборатории микроанализа ИХЭОС РАН совместно с лабораторией микроанализа Института органического синтеза УрО РАН* проведены межлабораторные сравнительные испытания стандартных образцов состава - параклоранилида тетрафторпропионовой кислоты и трифторметилморфолинотиадиазола с использованием различных аналитических методов. Образцы являются уникальными по набору элементов (CHNOFCl и CHNOFS) и не имеют аналогов среди стандартных образцов на мировом уровне.

### **Хемометрика, математизация и автоматизация химического анализа**

*В ИХФ РАН* продолжались исследования в области быстрой идентификации лекарственных средств методом ближней инфракрасной (БИК) спектроскопии. Работа "Контроль качества сырья в фармацевтической промышленности" доложена на 11-ой международной конференции по применению хемометрики в аналитической химии (САС-2008), на 6-м международном симпозиуме хемометрике (WSC-6), и принята к печати в журнале *Anal. Chim. Acta*

**В Институте спектроскопии РАН** модифицированный метод проекции на латентные структуры (ПЛС) регрессия использована для анализа БИК спектров различных дисперсионных систем, в которых участвует вода как диспергирующая среда. Результаты доложены на 6-м международном симпозиуме по хемометрике (WSC-6) и приняты к печати в журнале *Chemom. Inell. Lab. Syst.*

**В Омском ГУ** ПЛС применен в спектрофотометрическом анализе лекарственных препаратов. Результаты доложены на 6-м международном симпозиуме по хемометрике (WSC-6) и на VIII научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока».

**В Алтайском ГУ совместно с Университетом Ольборг в Эсбьерге (Дания)** методы многомерного анализа изображений использованы для оценки возраста жертв в судебной медицине. Результаты доложены на 6-м международном симпозиуме по хемометрике (WSC-6) и приняты к печати в журнале *Chemom. Inell. Lab. Syst.* Там же осуществлена работа "Применение методов анализа многомерных данных для классификации клеток крови", также доложенная на 11-ой международной конференции по применению хемометрики в аналитической химии (CAC-2008), на 6-м международном симпозиуме по хемометрике (WSC-6), и принята к печати в журнале *Anal. Chim. Acta*

**В Казанском государственном архитектурно-строительном университете** нелинейный метод регрессии на главные компоненты был применен для оптимизации состава гибридного композиционного материала строительного назначения. Результаты доложены на 6-м международном симпозиуме по хемометрике (WSC-6) и приняты к печати в журнале *Chemom. Inell. Lab. Syst.*

**В Иркутском ГУ** разработан комплект алгоритмов для первичной и периодической аттестации спектральной аппаратуры. Комплект включает алгоритмы определения показателей качества работы механической системы (оценки нестабильности введения образца в спектрометр и установки детектора на линию); определения оценок кратковременной (в течение часа) и временной (в течение 8 часов и одного месяца) нестабильности работы регистрирующей системы спектрометра; количественного определения степени загрязнения рабочей камеры

прибора остатками предыдущей пробы. Алгоритмы представляют планы экспериментов и приёмы статистической обработки их результатов. Их испытали при периодической аттестации двух рентгенофлуоресцентных спектрометров и пламенного спектрофотометра.

**В ИГХ СО РАН**, чтобы снизить влияние субъективных факторов при выборе схем пробоподготовки геохимических проб к атомно-абсорбционному анализу, использованы представления теории принятия решений. Формирование алгоритма принятия решения по выбору способа пробоподготовки связано с нечеткостью понятий, используемых при описании объектов исследования и аналитической процедуры, поэтому для их оценивания применялись кластеризованные ранжировки (ранжировки со связями). В рамках общепринятых в аналитической химии представлений качество результатов складывается из погрешностей двух этапов аналитической процедуры: разложения пробы и определения массовой доли аналита в приготовленном растворе, каждый из которых оценивался неопределенностью, включающей случайную и систематическую составляющие. Неопределённость величин моделировалась путем замены конкретных численных значений оценок на интервалы, которым приписывались полученные для различных вариантов величины. Для обеспечения правомерности сравнения погрешностей, имеющих различную химическую и физическую природу, выполнялось ранжирование каждой. Оптимизационный критерий соответствовал логически обоснованному решению задачи, то есть одновременной минимизации рангов случайной и систематической погрешностей для каждого элемента или одновременно для группы элементов в однотипных по составу образцах. Для верификации процедуры принятия решения был выполнен атомно-абсорбционный анализ для 16 элементов в 17 стандартных образцах горных пород кислого, среднего, основного и ультраосновного состава, донных отложений и почв с использованием 11 способов пробоподготовки в открытых и закрытых системах с резистивным нагревом, без/с наложением микроволнового и ультразвукового полей, для различных объемов и составов кислот, входящих в реакционную смесь. При использовании разработанного алгоритма оценивания были выбраны наилучшие способы определения (разложения и определения) одного или нескольких аналитов для каждого из типов стандартных образцов и

усовершенствованы схемы пробоподготовки и атомно-абсорбционного анализа для имеющегося в лаборатории оборудования. Создан банк рациональных схем анализа разнотипных геохимических объектов для обеспечения достоверной аналитической информацией при решении ряда геохимических задач.

*На кафедре ОНХ Саратовского ГУ* методом независимых компонент проведен качественный и количественный анализ смесей органических соединений – приоритетных загрязнителей окружающей среды – по спектрам поглощения в УФ области. В качестве объектов исследования выбраны двух- и трехкомпонентные смеси бензола, толуола и орто-ксилола при различных соотношениях компонентов в смеси (погрешность определения компонентов составляет 5% отн., погрешность определения положения максимумов полос поглощения не превышает 0,5 нм); смеси пирен – фенантрен, обнаружение которых возможно при соотношении компонентов 1-15 (15-1); аминокислоты тирозин-триптофан. Для системы из соединений ПАУ погрешность определения, не превышающая 13%, сохранялась до соотношения компонентов 1- 10 (10-1). На примере двух- и пятикомпонентных смесей ПАУ выявлено влияние нарушения аддитивности аналитического сигнала на одной и трех длинах волн. Показано, что нарушение аддитивности до 50% не влияет на качественный анализ, при нарушении до 20% - погрешность количественного анализа не превышает 15%. Проведено определение аминокислот (тирозина и триптофана) в двухкомпонентных системах с относительной погрешностью 5%. Обнаружено, что добавление непоглощающих в УФ диапазоне аминокислот – валина и лейцина не влияет на качество анализа. Проведено исследование двух- и трехкомпонентных смесей, содержащих витамины В6, В9 и В12. Спектры смесей регистрировались в ближней ультрафиолетовой области (200-400 нм), шаг сканирования 0,1 нм. Погрешность определения витаминов в их смесях не превышает 7% отн.. Подобный подход использован для определения витаминов в ветеринарных препаратах со сложной матрицей (витаферан) с удовлетворительными результатами.

Методом MILCA определены константы ионизации различных функциональных групп (первичные, вторичные и третичные аминогруппы,

карбокисильные группы) реагентов дифениламинового (ДФА) ряда с точностью, сравнимой с точностью спектрофотометрического метода.

Метод независимых компонент использован для изучения механизма окисления ароматических аминов в кислой среде. Построена корреляционная зависимость между выходом конечного продукта окисления при 50%-м содержании окисленной формы амина и константами скорости реакций окисления ароматических аминов. Полученная линейная зависимость подтверждает предположение о схожести механизма окисления вторичных и третичных ароматических аминов в кислой среде. Корреляционное уравнение может быть использовано для априорной оценки констант скорости реакции окисления реагентов ДФА ряда. Метод является экспрессным, требующим регистрации всего двух спектров.

*На кафедре АХ Томского ГУ* на примере атомно-эмиссионного определения марганца показана возможность перевода в электронную форму изображения спектра с фотопластин посредством их сканирования и распознавания (фотометрирования) образа. По спектральной линии Mn ( $\lambda = 280,11$  нм) пяти стандартных образцов СОГ–28 ( $1 \cdot 10^{-4}$  -  $1 \cdot 10^{-2}$  % масс.) была построена градуировочная зависимость относительного почернения от концентрации марганца с угловым коэффициентом 16,54 и г, равным 0,9997.

*В Уральском ГЭУ* разработан способ экспрессного вольтамперометрического определения тяжелых металлов в природных водах с использованием нетоксичного толсто пленочного модифицированного графитсодержащего электрода и программного обеспечения, основанного на методологии распознавания образов. Алгоритм обучения программы, позволяющий постоянно пополнять базу эталонов, способствует повышению точности количественного анализа и расширению границ определяемых концентраций. По мере увеличения объема базы и числа сохраняемых параметров шаблонов целесообразен переход к более сложному алгоритму идентификации образов – технологии нейронных сетей. Время анализа природной воды на содержание Cu (II), Pb (II), Cd (II) и Zn (II) из одной вольтамперограммы составляет не более 3 минут.

## **Другие общие вопросы**



*На кафедре НХ Чувашского ГУ* разрабатывается База данных по использованию химических эффектов (БД ХЭ) в технических решениях по химии и экологии за 1960 – 2007 гг. Фрагмент БД ХЭ выставлен в сайте WWW.DACE.ru . Сайт содержит в Базе данных 1690 рефератов патентов, научных работ из сборников «Экоаналитика», 17-го и 18-го Менделеевских съездов, отобранных по признакам использования в творческих разработках химических эффектов - реакций и процессов, обеспечивающих практически полезные результаты, в том числе в целях обеспечения аналитического контроля и экологического мониторинга. БД ХЭ снабжена тремя способами поиска необходимых примеров и патентов: 1) по корню ключевого слова (например, запись в окне поиска “эколог” обеспечит отбор рефератов, содержащих слова “экология” и “экологический”); 2) по виду требуемого ХЭ: окисление, нейтральность, восстановление, электрохимия и т.п. - для этого в окне открывается список выявленных 110 видов химических эффектов; 3) по группе веществ из международной патентной классификации раздела класса С: от С01В, С01G, С02В и т.д. до С30; в окне открывается список примерно 50 подклассов МПК/МКИ. Возможна активация поиска одновременно по комбинации любых двух окон. Система призвана ускорить и уточнить отбор требуемой исследователю информации. На сайте приведены 4 статьи, иллюстрирующие применение БД ХЭ как опыт патентного анализа творческих решений по экологии и как линия развития способов активации химических процессов. Кроме того, собрана также БД ХЭ, включающая 17 000 патентов и творческих технических решений в области химии, химического анализа и решения задач химической экологии. База создана Михайловым В.А. с участием студентов.

## **МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

### **Пробоотбор и пробоподготовка**

*Во «ВНИИМ им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА»* предложен микроволновой способ пробоподготовки полипропилена для определения в нем тяжелых металлов (кадмий, хром, свинец, ртуть). Выбраны условия разложения: концентрированная азотная кислота и пероксид водорода (33%) в качестве реагента; мощность – 400W, давление 800 psi (116 кПа), температура 210 °С, время выдержки – 15 мин, стадии –

2. Способ позволяет решать проблему контроля содержания токсичных металлов в пищевых упаковочных материалах и твердых бытовых отходах. Апробация способа осуществлена в международных исследованиях, проводимых под эгидой Консультативного комитета по количеству вещества Международного комитета мер и весов ССQM – P106 «Металлы в полипропилене» и подтвердила его соответствие мировому уровню.

**В ИХВВ РАН** разработаны варианты пробоподготовки с концентрированием примесей из твердых высокочистых веществ с целью снижения негативных факторов, сопровождающих этот процесс. Используемые способы пробоподготовки проб и устройств к анализу, варианты предварительного концентрирования примесей отгонкой матрицы позволили реализовать (в сочетании с дуговым атомно-эмиссионным, атомно-абсорбционным с электротермической атомизацией и лазерным масс-спектральными методами) пределы обнаружения примесей  $10^{-6}$ - $10^{-12}\%$ .

### **Методы обнаружения и идентификации**

**Во «ВНИИМ им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА»** разработан метод обнаружения в воздухе газов и паров отравляющих веществ (ОВ) и сильнодействующих ядовитых веществ (СДЯВ) и формирования звуковых и световых сигналов предупреждения с помощью полупроводниковых газовых датчиков (ДПГ) при превышении концентрации заданного для них порогового уровня. Доступ анализируемой среды к чувствительному элементу ДПГ – диффузионный. Метод используется в мультисенсорной системе, которая позволяет с высокой точностью воспроизводить параметры датчика при их замене. Аналогов разрабатываемой технологии нет. Мультисенсорные системы будут применяться в метрополитене, на железнодорожных вокзалах и других объектах большого скопления людей.

**В ИК СО РАН** развиты теоретические и методологические аспекты применения стехиографического метода дифференцирующего растворения (ДР) для определения в твердых веществах т.н. малых фаз – фаз с низким, до  $10^{-3}\%$ , содержанием. Изучены зависимости и факторы, связывающие селективность и эффективность разделения малых и матричных фаз с параметрами процессов их

растворения в динамическом режиме. Показана эффективность метода ДР при выяснении влияния малых фаз на структуру и свойства различных веществ и материалов. За отчетный период методом ДР исследованы серии образцов около 30-ти систем и получены данные об изменении фазового состава при введении в состав катализаторов модифицирующих добавок, при воздействии реакционной среды в условиях катализа, в процессах термо- и механохимической обработки, и т.п. Как правило, условия динамических процессов ДР реализовывались в режиме стехиографического титрования, что позволяло в каждом конкретном случае оптимизировать показатели селективности и эффективности этих процессов. Во всех случаях, когда это было возможно, результаты ДР о качественном и количественном составе образцов согласовывались с данными РФА, ИК, электронной микроскопии высокого разрешения.

## **Методы разделения и концентрирования**

### **Сорбция**

*На кафедре АХ МГУ* предложена единая математическая модель для описания всех стадий сорбционного концентрирования в проточных системах анализа, включающая уравнения материального баланса, массопереноса и равновесного распределения микрокомпонента. Описание стадии сорбции позволяет рассчитать распределение микрокомпонента по длине колонки по окончании сорбции и использовать это распределение в качестве начального условия при описании стадии десорбции. Разработана схема численного решения этих систем уравнений в среде Comsol. Разработана схема итерационного поиска параметров уравнений модели по экспериментальным данным, основанная на минимизации расхождения между теоретическими и экспериментальными кривыми. Разработана процедура оценки доверительных интервалов физико-химических параметров модели по дисперсии экспериментальных данных. Предложена схема экспериментального изучения динамики сорбционных процессов при разработке проточных сорбционно-ВЭЖХ методов анализа. Схема предусматривает последовательное определение мертвого объема системы, коэффициента продольной дисперсии микрокомпонента, коэффициентов распределения и массопереноса на стадиях сорбции и десорбции. Показана правомерность использования предложенной модели для описания поведения

микрокомпонента в проточной системе, включающей концентрирование некоторых ПАУ на  $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}$ .

Продолжены работы по синтезу и исследованию сорбционных свойств полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО) органических соединений. С использованием акриламида в качестве функционального мономера синтезированы ПМО 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, 3,6-дихлор-2-метоксибензойной кислоты и (RS)-1-п-хлорфенил-4,4-диметил-3-(1H-1,2,4-триазол-1-илметил)пентан-3-ола и соответствующие полимеры сравнения (ПС). Даны объяснения особенностей сорбции на ПМО хлорсодержащих пестицидов в зависимости от природы молекулы-темплата, соотношения функциональный мономер:темплант в предполимеризационной смеси, природы и количества растворителя, варьируемых на стадии синтеза. На основании изотерм сорбции показано, что различие в сорбционном поведении ПМО и ПС наблюдается в широком интервале концентраций

Исследована сорбция кофеина, теофиллина и теобромина на сверхсшитом полистироле. Показано, что сверхсшитый полистирол можно использовать для группового концентрирования этих соединений. Разработана методика динамического концентрирования кофеина, теофиллина на микроколонке, заполненной сверхсшитым полистиролом, с последующим определением соединений в элюате спектрофотометрическим методом по реакции азосочетания.

Найдены оптимальные условия модифицирования поверхности оксида алюминия органическим модификатором – тайроном. Исследована сорбция меди (II) на модифицированном оксиде алюминия. Установлено, что медь сорбируется по механизму комплексообразования с тайроном. Определен состав поверхностного комплекса и его константа устойчивости.

Исследована *in vitro* сорбция органических веществ различного строения и ионогенности: фенола, метиленового синего, цианокобаламина, имитирующих фактор интоксикации, - на сорбенте шунлит, полученном из природного шунгита. Показано, что емкость сорбента имеет высокие значения и не зависит от кислотности среды, что обеспечивает его эффективность на всем участке желудочно-кишечного тракта и возможность его применения в качестве энтеросорбента.

Предложен способ динамического концентрирования Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Fe(III), Mn и Cr в виде 8-гидроксихинолинатных комплексов из водных растворов на парафинизированных целлюлозных фильтрах. Найдено, что указанные элементы количественно извлекаются из растворов с концентрацией электролита не более 0,5 М в виде хелатов, полученных в потоке. Пределы обнаружения Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Fe(III), Mn и Cr рентгенофлуоресцентным методом, рассчитанные по 3 $\sigma$  критерию, составили 1.6, 0.3, 0.4, 0.3, 0.6, 0.4, 0.7 и 0.3 мкг на фильтре соответственно.

*В лаборатории органических реагентов ГЕОХИ РАН* синтезированы новые типы твердофазных экстрагентов на основе сверхсшитого полистирола и нанокремниевый материал (углеродный наноструктурный материал "Таунит") с использованием ионных жидкостей фосфониевого и имидазолиевого типа. Твердофазные экстрагенты, полученные нековалентным закреплением ионных жидкостей на твердых матрицах, проявляют ионообменные и комплексообразующие свойства и обладают высокой сорбционной способностью. Показана возможность их применения для концентрирования благородных металлов (Pt, Pd, Au) из солянокислых растворов и радионуклидов (Pu(IV), U(VI), Eu(III)) из азотнокислых растворов в статических и динамических условиях. Высокая эффективность извлечения, хорошие кинетические свойства и легкость приготовления новых типов твердофазных экстрагентов свидетельствуют о перспективности их использования для целей концентрирования микроэлементов в комбинированных методах определения.

*В лаборатории химических сенсоров и определения газообразующих примесей ГЕОХИ РАН* предложено использовать химически модифицированные наночастицы серебра в качестве сорбента для концентрирования полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) из разбавленных водных растворов с их последующим люминесцентным определением непосредственно в анализируемых образцах. Разработан способ синтеза аквазоля серебра (наночастиц серебра, стабилизированных молекулами бромидом цетилтриметиламмония). Аквазоль содержит наночастицы серебра размером от 1 до 7 нм и с максимумом распределения 2 нм (удельная поверхность 270 м<sup>2</sup>/г). Наночастицы серебра, стабилизированные молекулами бромидом цетилтриметиламмония, извлекают пирен

( $C = 5 \cdot 10^{-10} \div 10^{-6}$  г/мл) на 96 – 99%. Коэффициент распределения пирена при сорбции высок ( $\lg D \sim 6$ ), что характерно для гидрофобных сорбентов, обычно используемых для сорбции приоритетных ПАУ. Коэффициент концентрирования также характеризуется высоким значением  $\sim 10^5$ . Отличительной особенностью использования аквазоля серебра в качестве сорбента является отсутствие операции элюирования, при которой десорбция определяемых соединений, как правило, не бывает полной.

*На кафедре АХ СПбГУ* разработаны композитные поверхностно-слоистые сорбенты на основе пористого политетрафторэтилена и углеродных сорбционно-активных материалов для экспрессной твердофазной экстракции летучих органических веществ из водных растворов. Показана более высокая эффективность разработанных сорбентов по сравнению с традиционными объемно-пористыми сорбентами того же гранулометрического состава, применяемыми для концентрирования.

*На кафедре ОНХ Саратовского ГУ* совместно с университетом г. Кордова (Испания) разработан подход к проведению твердофазной экстракции ибупрофена и напроксена из сточных вод на основе образования смешанных надмолекулярных агрегатов. Экстракция основана на формировании гемимицелл додецилсульфата натрия на поверхности оксида алюминия. Образование агрегатов додецилсульфат натрия – аналит описывалось моделью псевдофазного разделения. Анализируемый объем составил 0,75 - 1 л. При использовании ВЭЖХ-УФ предел обнаружения составил 0,8 и 9 нг/л в случае ибупрофена и напроксена, соответственно. Разработанный метод был использован для анализа реальных образцов сточных вод. Содержание ибупрофена варьировалось в пределах 0,4 – 7,4 г/л, напроксена - 0,2 – 3,3 г/л.

*В Иркутском ГУ* синтезированы и изучены сорбционные свойства сополимеров на основе 1-винил-1,2,4-триазола по отношению к ионам серебра. В качестве сомономеров и сшивающих агентов использованы диэтиловый эфир диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ), производные пропиленметакрилата с дивинилсульфидом и дивинилбензолом. Оценены ёмкостные и кинетические характеристики сорбентов. Наибольшая сорбционная ёмкость (390 мг/г) отмечена для сополимеров, сшитых ДВЭДЭГ, что связано с их линейной структурой по

сравнению с сомономерами, обеспечивающими поперечные связи и более плотную упаковку макромолекулы. Сополимеры проявляют свойства анионообменников. Найдены оптимальные условия и характеристики сорбции по отношению к тиосульфатным комплексам серебра. Оценена эффективность их извлечения из фиксажных и проявительных растворов.

*В ИГХ СО РАН совместно с Институтом химии им. А.Е. Фаворского СО РАН* продолжено изучение сорбционных свойств кремнийорганического сорбента ПСТМ-3Т ( $C_7H_{14}N_2O_3SSi_2$ )<sub>n</sub> – поли бис-(3-силсесквиоксанилпропил)тиомочевины, синтезированного в ИХ СО РАН. Проведено сравнение сорбента с известными органическими комплексообразующими сорбентами ПОЛИОРГС-VI, -X, -XI-н, 17-н, SRAFION NMRR по сорбционной емкости, полноте извлечения, влиянию присутствующих в растворе цветных, щелочных и щелочноземельных элементов, химической и термической стабильности, фазовому состоянию и массе получаемого для анализа концентрата. Показаны его преимущества и удобство использования для выполнения атомно-эмиссионного анализа по способу вдувания-просыпки. Интервал определяемых атомно-эмиссионным методом содержаний золота в геологических образцах после сорбции на ПСТМ-3Т составил 0,0005 – 50 г/т (от кларковых до рудных). Определение проводили на спектрографе СТЭ-1, оборудованном приставкой "Поток" и многоканальным анализатором спектров МАЭС (фирма "ВМК-Оптоэлектроника", Новосибирск).

*В ИГЕМ РАН совместно с Орловским ГУ* исследован новый класс полимерных хелатообразующих сорбентов (ПХС) - производных полистирол-2-окси-<1-азо-1'->-2'-оксибензола, имеющих во втором бензольном ядре различные по электронной природе пара- и орто (по отношению к 2' – оксигруппе) заместители. Изучены физико-химические и аналитические свойства этих ПХС, сорбция циркония(IV) и молибдена (VI). Определены оптимальные условия сорбции (кислотность, температура, время), сорбционная емкость, константы кислотной ионизации функционально-аналитической группы (ФАГ) сорбентов и константы устойчивости полихелатов. Предложены структуры образующихся хелатов. Квантово-химическими расчетами определены величины энтальпии образования комплексов. Установлены количественные корреляции между константами устойчивости полихелатов исследуемых элементов и константами диссоциации

ФАГ сорбента, а также константами Гаммета для заместителей. Разработаны сорбционно-спектрофотометрические методы определения циркония и молибдена в горных породах и сплавах, в том числе новая эффективная сорбционно-спектрофотометрическая методика определения циркония с использованием сорбента полистирол-2-окси-1-азо-1'-2'-окси-3', 5'-динитробензола. Количественное извлечение элемента происходит в статических условиях в интервале кислотности от 1М HCl – 2,5 рН. Десорбция циркония с сорбента осуществляется раствором 6 М HCl, а его спектрофотометрическое определение проводят в элюате с реагентом Арсеназо III. Определению не мешают  $6 \cdot 10^4$  – кратные массовые количества ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ;  $2 \cdot 10^4$  - кратные количества  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ;  $5 \cdot 10^3$  – кратные количества  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ;  $2 \cdot 10^3$  – кратные количества  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ . Методика позволяет количественно с высоким коэффициентом концентрирования (100) извлекать микроколичества циркония из природных минеральных объектов в фазу сорбента массой не более 0.1г. Методика апробирована на реальных и стандартных образцах горных пород; она характеризуется высокой избирательностью, низким пределом обнаружения (0,01 мкг/л), высокой воспроизводимостью результатов ( $s_r = 0,01 - 0,04$ ) при содержании циркония на уровне  $10^{-2} - 10^{-4}$  %.

*В Томском ГУ* изучена сорбция 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) полиметакрилатной матрицей из водно-этанольного раствора. Показано, что при иммобилизации ПАН сохраняет свои аналитические свойства. Исследовано влияние иммобилизации в полиметакрилатную матрицу на кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства 2,6-дихлорфенолиндофенола; показано, что константа кислотности и формальные окислительно-восстановительные потенциалы реагента при иммобилизации в полиметакрилатную матрицу уменьшаются.

*На кафедре АХ Уральского ГУ* изучены кислотно – основные и сорбционные свойства нового органического хелатообразующего сорбента карбоксиэтилполиаллиламина на основе полиаллиламина, синтезированного методом полимераналогичных превращений в лаборатории синтеза органических материалов ИОС УрО РАН. Методом потенциометрического титрования



определены концентрация и константы ионизации функциональных групп. Показано, что сорбция ионов меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) происходит из аммиачно – ацетатных буферных растворов, максимум сорбции находится в интервале рН 6.0 – 8.0. Статическая обменная емкость по ионам меди(II) составляет 3.0 ммоль/г. Изотермы сорбции наилучшим образом описывает модель Лэнгмюра. Методом ограниченного объема при постоянном перемешивании проведено изучение кинетических свойств. Время установления равновесия в системе «сорбент – раствор меди(II) составляет 24 часов. При этом сорбция идет в смешанно-диффузионном режиме. Оценено влияние химической стадии на процесс сорбции. Сравнение карбоксиэтилполиаллиламина с ранее синтезированным карбоксиэтиламинополистиролом на основе линейного полистирола показывает, что оба сорбента являются групповыми на ионы переходных металлов (меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II)) и могут быть использованы для концентрирования и отделения их от матрицы в сорбционно – спектроскопических методах анализа.

Совместно с лабораторией синтеза органических материалов ИОС УрО РАН исследованы сорбционные свойства полисилоксанов с иминодикарбоксиэтильными и N-фениламинопропильными функциональными группами. Установлено влияние на их свойства последовательности стадий синтеза, природы среды при проведении конденсации, количества вводимых функциональных групп, а также использования темплатов. Проведение реакции поликонденсации в среде тетрагидрофурана и ацетона приводит к уменьшению удельной площади поверхности и увеличению количества негидролизированных алкоксигрупп. Сорбенты, полученные по темплатному методу с использованием алифатических аминов и солей меди (II), не проявили заметных отличий по морфологическим и сорбционным свойствам от сорбентов, полученных без импринтинга. Разработана методика присоединения акриловой кислоты к 3-анилинпропилтриметоксисилану в виде акрилата пиридиния, позволяющая осуществлять синтез с удовлетворительным выходом продукта в течение 24 часов. Морфологические свойства дикарбоксиэтилированных кремнийсодержащих сорбентов, синтезированных по данной методике и имеющих различное количество функциональных групп на единицу массы сорбента, значительно

отличаются. Показано, что дикарбоксиэтилированные полисилоксаны могут быть использованы для группового извлечения ионов меди(II), никеля(II) и кобальта (II).

**В Дагестанском ГУ** осуществлена иммобилизация 5-(2'-карбоксифенил)-1-(2''-гидрокси-5'-сульфофенил)-3-фенилформаза, известного под названием цинкон (ЦН), на анионитах с различной основностью: АВ-17, АН-18, АН-31, амберлит JRA-400 (АМБ). Определены термодинамические параметры процесса иммобилизации ЦН на АВ-17 ( $K_p, K_s, \Delta H, \Delta S, \Delta G$ ). Установлены оптимальные условия извлечения меди и цинка из водных сред твердой фазой АВ-17-ЦН и меди, кадмия и свинца – АМБ-ЦН, в присутствии  $n \cdot 10^2$   $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $n \cdot 10^3$  -  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Разработаны эффективные методики сорбционно-атомно-абсорбционного определения меди, цинка, свинца и кадмия в природных водах и пищевых продуктах (получен патент).

Синтезирован сорбент полистирол-азо-2-(2-оксифенил)бензоксазол, изучены его физико-химические свойства и условия сорбции  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ . Изучены зависимости степени извлечения этих веществ от pH и времени контакта фаз при различных температурах. Определены сорбционные емкости, которые составляют 47,7; 39,1; 40,9 мг/г соответственно. Показана возможность использования данного сорбента для извлечения и последующего определения кобальта (II), никеля(II) и меди(II) в реальных объектах. Показана возможность физической иммобилизации 2-(2-оксифенил)бензоксазола на полистироле при разных условиях. Изучена растворимость иммобилизуемого реагента при разных объемных соотношениях спирт – вода; в зависимости от температуры. Получены зависимости степени сорбции реагента полистиролом при различных температурах.

**В Воронежской ГТА** разработаны способы сорбционного концентрирования резорцина и салициловой кислоты пенополиуретаном, модифицированным трибутилфосфатом и триоктилфосфиноксидом. Разработаны способы формирования селекторных покрытий на основе углеродных нанотрубок на электродах пьезосенсоров. Изготовлена серия опытных образцов пьезосенсоров с наноуглеродными покрытиями. Изучена сорбционная активность полученных покрытий к летучим органическим соединениям. Предложены математические модели, описывающие сорбционно-десорбционные процессы паров органических веществ на тонких пленках краун-эфиров.

Модели применены для разработки новых способов анализа молочных и кисломолочных продуктов.

*В Кубанском ГУ* разработана оригинальная методика синтеза гуанидилгидразонцеллюлозы, на основе которой созданы целлюлозные материалы, содержащие ковалентно-иммобилизованную хелатообразующую азогидразонную группировку. Полученные сорбенты могут быть использованы для селективного концентрирования металлов. По изотермам сорбции кобальта определена обменная емкость в статических условиях, которая находится в диапазоне 3,0-3,5 мг/г, а динамическая емкость до «проскока» - 3,7-4,2 мг/г. Максимально достигаемый коэффициент концентрирования  $\text{Co(II)}$  предложенными материалами составляет  $1,2 \cdot 10^4$ . Изучена возможность концентрирования и последующего рентгенофлуоресцентного определения из растворов сложного состава меди и кобальта на целлюлозных сорбентах, импрегнированных формазанами. Найдены оптимальные значения pH среды (4-5), максимально достигаемый коэффициент концентрирования  $4 \cdot 10^3$  при pH 4 – 5. Минимально обнаруживаемое содержание этих элементов на фильтре составляет 2,8-3,0 мкг.

### Экстракция

*На кафедре АХ МГУ* продолжены исследования экстракции органических соединений в синтезированные ионные жидкости – дигексилсульфосукцинат тетрагексиламмония (THADHSS) и салицилат триоктилметиламмония (TOMAS). При помощи сольватохромного зонда охарактеризована полярность новых ИЖ в сравнении с молекулярными растворителями. Показано, что ИЖ более полярны, чем исследованные молекулярные растворители, но менее полярны, чем описанные в литературе ИЖ на основе катионов диалкилимидазолия. На примере водорастворимой ионной жидкости тетрафторбората N-бутил-4-метилпиридиния (4MBPTB) и дициклогексил-18-краун-6 (DC18C6) исследована возможность использования гидрофильных ионных жидкостей для экстракции ионов металлов краун-эфирами с применением высаливателей. Определены зависимости коэффициентов распределения ионов щелочных и щелочноземельных металлов от значений pH водной фазы, изучено влияние высаливателя на эффективность экстракции.

*На кафедре АХ Казанского ГУ* показано, что N-октил-N,N-ди(дигексилфосфонилметил)амин является эффективным реагентом для экстракционного извлечения Sc(III) из водных растворов. Предложен механизм экстракции Sc(III) данным реагентом из хлоридных и перхлоратных сред, предполагающих образование ионного ассоциата, состоящего из комплекса скандия с реагентом состава 1:2 и содержащего три аниона во внешней координационной сфере. Определены коэффициенты разделения скандия и катионов Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), In(III), Nd(III), Yb(III) и Bi(III).

*На кафедре химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета совместно с Электростальским политехническим институтом (филиалом) Московского института стали и сплавов* изучена возможность применения ацетонитрила для экстракции фенолов из водных растворов с применением вымораживания для их последующего определения методом обращенно-фазовой ВЭЖХ. Найдены оптимальные соотношения количеств ацетонитрила и воды в экстракционной системе.

*В Воронежской ГТА* оптимизированы условия извлечения и концентрирования из водно-солевых растворов алифатических и гетероциклических аминокислот, моно- и динитрофенолов, ванилина и ванилиновой кислоты гидрофильными полимерами, сульфоазокрасителей - трехкомпонентными смесями гидрофильных растворителей.

*На кафедре АХ и ХЭ Саратовский ГУ* исследована мицеллярная экстракция некоторых органических реагентов в фазу неионных ПАВ (более 30 представителей), выделяемую при нагревании выше точки помутнения. Изучено влияние природы ПАВ, гидрофобности и заряда реагентов, добавок органических и неорганических компонентов. Найдены оптимальные условия экстракции реагентов различных классов.

#### **Другие методы**

*На кафедре АХ МГУ* разработан способ выделения хлорорганических соединений из твердых матриц и почв с использованием сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ). Способ включает концентрирование выделенных соединений на сорбенте и последующий перевод всего концентрата термодесорбцией в систему для определения суммарного содержания

хлорорганических соединений, основанного на высокотемпературном окислении в потоке кислорода, абсорбции продуктов конверсии и ионохроматографическом анализе всего абсорбата.

*В Институте монокристаллов НАН Украины* разработан новый оригинальный сорбционный способ количественного удаления АПАВ из природной воды, который заключается в сорбции малорастворимого соединения АПАВ с солями бария или кальция при помощи модифицированного (С-18) силикагеля. На примере определения перхлоратов (в виде их ионных ассоциатов с тионином) в присутствии додецилсульфата натрия показано, что в случае воды со средней (водопроводная вода) и высокой (некоторые скважины, источники) жесткостью (> 5 мг-экв/л) необходимость введения солей бария или кальция отпадает.

## **Электрохимические методы анализа**

### **Потенциометрия**

*В лаборатории ионометрии химфака СПбГУ* в 2008 году в тесном содружестве с лабораторией АХ университета Åbo Akademi (Турку, Финляндия) найден способ резкого расширения пределов функционирования мембранных ионоселективных электродов путем гальваностатической поляризации катодным электрическим током оптимизированной плотности. Этот результат получен на примере кальций-селективных мембран, содержащих хорошо известный нейтральный ионофор ЕТН 1001. Исследования, направленные на резкое расширение пределов функционирования ионоселективных электродов в сторону сильно разбавленных растворов, являются в настоящее время магистральным направлением в ионометрии. Для решения этой задачи применяются различные подходы, основанные на оптимизации состава внутреннего раствора, состава и геометрии мембраны. Эти (химические) подходы до настоящего времени позволили достичь только ограниченного успеха. Более перспективным представляется электрохимический подход, предложенный несколько лет назад: гальваностатическая поляризация электродов. Однако и этот подход позволяет получить Нернстовский отклик в сильно разбавленных растворах только в узких концентрационных пределах.

Предложен подход, заключающийся в оптимизации плотности поляризующего тока для каждой концентрации раствора таким образом, что отклик электрода становится линейным и Нернстовским в широких концентрационных пределах. В частности, для кальциевого электрода удалось получить Нернстовскую функцию в пределах от  $10^{-1}$  до  $10^{-10}$  М. Необходимость оптимизации плотности поляризующего тока для каждой концентрации аналита предполагает знание этой концентрации, что, казалось бы, лишает предлагаемый подход практического значения. Эту проблему также удалось решить за счет разработанной итерационной процедуры.

В целом, проведенное исследование соответствует мировой тенденции выхода ионометрии с мембранами на основе ионофоров за рамки традиционной потенциометрии нулевого тока. Однако примененный нами подход и полученные результаты превышают достигнутый мировой уровень.

*На кафедре АХ Казанского ГУ* разработаны твердоконтактные потенциометрические сенсоры на основе электрополимеризованного полианилина и тетразамещенных тиакаликс[4]аренов с амидопиридинными, морфолидными, пирролидиновыми, гидразидными, амидооктильными и бензиламидными заместителями в нижнем ободке, отличающиеся устойчивыми операционными и аналитическими характеристиками и селективным откликом на ионы серебра и железа (III). Показано, что сигнал сенсоров на ион серебра преимущественно определяется взаимодействием ионов с тиакаликсаренами, тогда как ионы Fe(III) меняют потенциал полианилина в результате его прямого восстановления. Влияние комплексообразования на потенциал сенсора подтверждено независимым исследованием пикратной экстракции и вольтамперометрическим определением ионов серебра в режиме постоянноточковой и инверсионной вольтамперометрии. Установлена обратимость отклика твердоконтактных сенсоров на потенциалоопределяющий ион в отсутствие пластификатора и полимерного носителя. Сенсоры позволяют проводить определение  $n \times (10^{-2} - 10^{-7})$  М ионов серебра с пределом обнаружения до  $2 \times 10^{-8}$  М. Мешающее действие ионов железа (III) устраняется добавлением избытка фторидов.

*На кафедре АХ МГУ* ионная жидкость тетраоктиламмоний бис-[салицилато- $O_2$ ] борат (TOA BSB), ранее в литературе не описанная, исследована в качестве

активного компонента ИСЭ с пластифицированной ПВХ мембраной. Обнаружен потенциометрический отклик электрода по отношению к ряду неорганических и органических анионов. Лучшие характеристики (высокая селективность и низкий С мин.) ИСЭ проявляет по отношению к салицилату. Особые свойства указанной ионной жидкости (температура плавления  $46^{\circ}$ ), а также хорошие характеристики пластифицированных мембран на ее основе позволили использовать данную ИЖ для создания твердоконтактного планарного ИСЭ без полимерного связующего и пластификатора. Полученный миниатюрный датчик, отличающийся простотой и дешевизной конструкции, а также значительным эксплуатационным ресурсом, проявляет чувствительность к  $\text{Sal}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  анионам. Получен твердоконтактный планарный ИСЭ на основе той же ионной жидкости, модифицированный фталоцианатом алюминия  $\text{PcAlCl}^+$ . Электрод проявляет обратимый отклик и высокую селективность к иодиду, потенциометрическому определению которого мешает только додецилсульфат.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева.* Оценена возможность определения антибиотиков аминогликозидного ряда – гентамицина, стрептомицина, канамицина, амикацина – потенциометрическим методом. Относительно большая доля гетероатомов в таких группировках как  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{O}$ -аминогликозидов свидетельствует об их комплексообразующих свойствах. Предложено использовать реакции комплексообразования аминогликозидных антибиотиков с катионами металлов для дериватизации и последующего определения полученного комплекса методом потенциометрии с ионселективными электродами (ИСЭ). В качестве электродноактивных соединений ИСЭ использованы ионные ассоциаты, образованные комплексом антибиотика с медью(II) и тетрафенилборатом или его галогенопроизводными в качестве противоионов. Катионы металлов в данном случае являются реагентами, взаимодействующими с антибиотиком; это позволяет определять целевое, в том числе электрохимически неактивное органическое соединение. Таким образом, реакции комплексообразования использованы в качестве реакций дериватизации аналита. Электродные функции изученных ИСЭ выполняются в диапазоне рН 1–5. Наклон электродной функции составляет 27-23 мВ/рС, что свидетельствует о переносе двухзарядной частицы. Линейная зависимость э.д.с. от логарифма концентрации растворов комплексов антибиотиков

с медью(II) наблюдается в различных диапазонах в зависимости от противоиона. Из полученных зависимостей следует, что предел обнаружения уменьшается при переходе от менее липофильного тетрафенилбората к более липофильному тетракис(п-фтортетрафенил)борату. Таким образом, дериватизация позволяет повысить чувствительность определения антибиотиков потенциометрическим методом.

**В Воронежском ГУ на кафедре аналитической химии** продолжены работы по исследованию скачков потенциала на границе раздела фаз ионообменная мембрана/растворы физиологически активных веществ (водорастворимые витамины, лекарственные препараты), позволяющие оценивать концентрацию потенциалоопределяющих ионов в фазах раствора и мембраны.

**На кафедре АХ и ХЭ Саратовский ГУ** оценены физико-химические характеристики ионных ассоциатов додецилсульфата и тетрафенилбората с катионами тетраалкиламмония. Показана возможность применения данных соединений в качестве активных компонентов мембран потенциометрических ПАВ-сенсоров.

**На кафедре АХ Уральского ГУ** синтезированы двойные ниобаты составов  $Cd_2Nb_2O_7$  и  $Ni_4Nb_2O_9$  для целей ионометрии. Оценены свойства Cd-селективных электродов на основе сложных оксидов со структурой пироклора ( $Cd_2Nb_2O_7$ ) и слоистой перовскитоподобной структурой ( $(Sr_{1-x}Cd_x)_2Nb_2O_7$ ). Установлены область линейности основной электродной функции ( $10^{-1}$  -  $10^{-4}$  моль/л); рабочий интервал pH (2,5 – 6,0); анионный характер электродной функции; время отклика (1-3 мин); закономерности отклика Cd-СЭ в хлоридных и нитратных растворах; воспроизводимость основных электрохимических характеристик для электрода на основе ниобата стронция-кадмия ( $(Sr_{0.7}Cd_{0.3})_2Nb_2O_7$ ); оценена селективность по отношению к ионам  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ . Установлено влияние инертной полимерной матрицы на основные электрохимические характеристики сконструированных электродов. В качестве полимерных матриц изучены полистирол, поливинилхлорид и полиметилметакрилат. Показана предпочтительность использования ПВХ. Применен Cd-СЭ в качестве индикаторного для потенциометрического титрования. Проведена апробация новых ИСЭ и установлено, что электроды на основе  $Cd_2Nb_2O_7$  пригодны для



определения кадмия в реальных объектах (отходы, лом, отработанные Cd-Ni аккумуляторы). Относительная погрешность определения не превышает 5 %.

**Уральский ГЭУ.** Предложен потенциометрический метод с использованием медиаторной системы для определения интегральной антиоксидантной активности (АОА) природных, биологических и синтетических объектов.

С целью выработки диагностических АОА-критериев использованы фракции крови пациентов, имеющих различные патологии: метаболический синдром, сахарный диабет и т.д. Для изучения взаимодействия антиоксидантов со свободными радикалами разработан модифицированный потенциометрический метод исследования АОА путём включения стадии генерирования свободных радикалов. Показана возможность использования модифицированного метода для определения стационарной концентрации свободных радикалов, скорости их генерирования, латентного периода реакции взаимодействия антиоксидантов со свободными радикалами. Метод готов к практическому использованию в клинической практике и исследовательских лабораториях.

**В лаборатории газовой хроматографии химфака СПбГУ** предложен новый вариант потенциометрического титрования соединений, способных окисляться кислородом воздуха в водных растворах. Показано, что аномальный разброс значений  $pK_a$  природных флавонолов по данным различных литературных источников может быть обусловлен влиянием этого фактора. Пересмотрено значение  $pK_a$  кверцетина, как одного из самых распространенных природных флавоноидов.

**Волгоградский ГТУ, ЦКП.** Методом потенциометрического титрования хлорной кислотой в нитрометане исследована основность ряда бициклических диаминов. Полученные результаты свидетельствуют о высоком индексе реакционной способности новых несимметричных бициклоалкиленароматических диаминов.

**В Кубанском ГТУ** методом рН-метрического титрования установлено, что в водных растворах щавелевая кислота существует в двух димерных формах, которые ведут себя как четырехосновные кислоты. Концевые карбоксильные группы димера щавелевой кислоты ведут себя как сильные кислоты, так как по

первой ступени диссоциация проходит нацело. Показано, что только в сильноокислых водных растворах щавелевая кислота и ее анионы находятся в мономерных формах в виде достаточно сильных комплексных кислот. Определены значения двух последовательных констант ионизации указанных образований.

Показана возможность применения потенциометрии в расшифровке структуры нафтеновых кислот. Установлено, что структура нафтеновых кислот определяется общим для них признаком, природа которого в настоящее время является гипотетической и не обязательно относящейся к циклопентановым и циклогексановым структурам. В частности, это может быть фактор пространственного влияния групп, характерных для высокомолекулярных соединений алифатического ряда. Нафтеновые кислоты по величинам констант диссоциации близки к фенолам и  $\alpha$ -аминокислотам.

Проведено исследование метрологических аспектов косвенной рН-метрии жирных кислот. Результаты косвенного рН-метрического (без проведения титрования) определения кислотного числа трех образцов подсолнечного масла проанализированы с позиций оценки стабильности показателей, правильности данного электрохимического инструментального метода в соответствии с положениями и моделями нормативных документов. Сопоставление экспериментальных данных и параметров контрольных карт Шухарта (пределы действия и предупреждения) приводят к выводу, что для измерения кислотных чисел в интервале значений от 3,2 до 20,7 мг КОН/г обеспечивается статистическая стабильность показателей правильности.

*В Дагестанском ГУ* разработан способ количественного определения железа (II) в электролите железнения с использованием стеклянного электрода в качестве индикаторного. Установлено, что потенциал данного электрода, зависящий от присутствия в растворе потенциал-определяющих для него ионов  $H^+$ , образующихся в процессе гидролиза основного компонента электролита железнения –  $FeSO_4$ , фактически определяется концентрацией ионов  $Fe^{2+}$ . Электрод обладает нернстовской функцией в пределах значений  $pFe$  4 – 1.

### **Вольтамперометрия**

*На кафедре АХ Казанского ГУ* установлена каталитическая активность гетеровалентного оксида-цианида рутения ( $RuO-RuCN$ ), осажденного на

поверхности электрода из стеклоуглерода (СУ), при окислении антибиотиков тетрациклинового ряда (тетрациклина, окситетрациклина и доксициклина). Предложен способ определения этих соединений по каталитического отклику ХМЭ с интервалом определяемых концентраций 5 мМ - 0.5 мкМ в стационарном режиме и до 50 нМ в условиях проточно-инжекционного анализа (ПИА). Сопоставлена каталитическая активность частиц осмия и неорганической полимерной пленки оксида осмия - цианида рутения (OsO-RuCN), электроосажденных на СУ, при окислении биогенных аминов (дофамина, адреналина и норадреналина). Установлено, что использование OsO-RuCN позволяет повысить чувствительность и стабильность электрокаталитического отклика. Определены условия электрохимического получения пленки OsO-RuCN с регистрацией максимального каталитического тока. Разработан способ вольтамперометрического определения дофамина, адреналина и норадреналина на электроде OsO-RuCN-СУ. Линейная зависимость величины электрокаталитического отклика композитного электрода от концентрации аналита наблюдается до  $5 \times 10^{-7}$  моль/л для дофамина и до  $1 \times 10^{-6}$  моль/л для адреналина и норадреналина. Осадки золота и бинарной системы золото-иридий, электроосажденные на поверхности СУ, проявляют электрокаталитическую активность при окислении цистеина. Линейная зависимость величины каталитического тока от концентрации аминокислоты наблюдается в интервале от  $5 \times 10^{-7}$  до  $5 \times 10^{-3}$  моль/л. Оценена возможность использования модифицированного электрода для амперометрического детектирования цистеина в условиях ПИА. В условиях ПИА предел обнаружения снижен до  $2 \times 10^{-8}$  моль/л.

**В Кубанском ГТУ** исследована природа полярографического каталитического тока в системе индий (III) – о-ацетилсалициловая кислота. Получено уравнение, теоретически описывающее зависимость предельного каталитического тока в системе от концентрации ионов индия и аниона лиганда. Каталитически активной частицей является комплекс In (III) с адсорбированным на поверхности электрода анионом о-ацетилсалициловой кислоты. Найдены константы ионизации молекулярной ( $3,59 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>) и катионной форм (0,12 моль/дм<sup>3</sup>) о-ацетилсалициловой кислоты и кинетический параметр, связанный с константой скорости образования полярографически активного комплекса.

**РХТУ им. Д.И. Менделеева.** Предложен метод определения сульфата амикацина с помощью пластифицированного амперометрического ион-селективного электрода. Для получения мембраны АИСЭ использовали 10%-ый гель ПВХ в о-нитрофенилоктиловом эфире (о-НФОЭ) с растворённым в нём  $10^{-2}$  М тетрадодециламмонием тетрапарахлорфенилборатом (TДАТрСІРВ). В качестве водной фазы – раствор сульфата амикацина на фоне  $10^{-2}$  М раствора  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Оптимальный диапазон рН составил  $8,5 \div 8,6$ . Сравнение систем жидкость/жидкость и жидкость/гель для определения антибиотика показало, что первая система менее устойчива, но характеризуется более низким пределом обнаружения –  $(8,0 \pm 3,9) \cdot 10^{-6}$  М, для системы жидкость/гель предел обнаружения –  $(3,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$  М. Рассчитаны стандартные потенциалы переноса и свободные энергии переноса амикацина из водной фазы в органическую.

Исследована возможность определения антибиотика джосамицина (из ряда макролидов) методом вольтамперометрии на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов. В системе вода/о-НФОЭ изучено комплексообразование джосамицина с щелочными металлами. Джосамицин растворяли в органической фазе, представляющей собой  $10^{-2}$  М раствор TДАТрСІРВ в о-НФОЭ. Показано, что  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  образуют комплексы состава  $\text{ML}_2^+$  и имеют на вольтамперограмме 2 пика переноса.  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  образуют комплексы состава  $\text{ML}^+$  и на вольтамперограмме имеют один пик. Для  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  нижние пределы обнаружения соответственно равны:  $6 \cdot 10^{-5}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$  и  $2 \cdot 10^{-4}$  М. Определены стандартные потенциалы переноса и свободные энергии переноса для комплексов.

**ИПМ УрО РАН.** Получены характеристики вольтамперометрического поведения ионов Gd(III) во фторидных электролитах, содержащих диметилформамид (ДМФ). На фоне 0,5 М раствора NaF гадолиний(III) образует две волны, а в присутствии 0,1 М ДМФ наблюдается одна волна, область потенциалов которой и значение предельного тока зависят от рН среды. Электровосстановление протекает необратимо с участием 1 электрона, при этом предельный ток носит диффузионно-кинетический характер. Найдены условия формирования четких аналитических сигналов Gd(III), позволяющие осуществлять его прямое вольтамперометрическое определение до  $10^{-6}$  моль/л.

*На кафедре АХ МГУ* предложен и обоснован альтернативный традиционной минерализации образца подход к решению задачи определения ряда элементов в частности, свинца и кадмия, методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) в объектах со сложной органической матрицей – переводение образца в раствор путем добавления специальной фоновой композиции, совместимой с методом ИВ. Используются прием подавления мешающего влияния органических соединений путем введения в анализируемый раствор поверхностно-активных веществ (ПАВ) (1) и разбавление пробы органическим или смешанным растворителем, содержащим компоненты фоновой композиции, с формированием истинного раствора (2). Показана возможность перевода углеводородной пробы (на примере гексана) в водорастворимое состояние путем добавления композиций на основе мицеллообразующего ПАВ Тритона X-100 и алифатических спиртов с самопроизвольным формированием термодинамически равновесных микроэмульсий, в которых возможно электроконцентрирование ионов металлов на электроде (1).

Апробировано оригинальное программное обеспечение, реализующее различные варианты ИВ для отечественных компьютеризованных комплексов ХАН-2 и ВА-03. На примере определения компонентов системы Cd - Pb - Cu показана возможность расширения числа определяемых ионов металлов методом ИВ в пробе до пяти и более компонентов.

Предложены новые процедуры модифицирования поверхности углеродного электрода ад-атомами ртути, сочетающие предварительное (*ex situ*) и непосредственное (*in situ*) формирование ртутного микрокапельного покрытия с градиентным изменением потенциала (электролиза и успокоения) и обеспечивающие существенное повышение эффективности ИВ анализа.

*На кафедре ФАХ Томского ПУ* проведена теоретическая оценка систематической погрешности результатов определения компонентов в ИВ анализе с использованием математического моделирования аналитического сигнала элементов с учетом ограниченной диффузии и активного сопротивления ячейки. На примере модели электрохимической ячейки получены выражения, позволяющие оценить фарадеевскую и емкостную составляющие тока.

Разработаны процедуры формирования графитовых (литье под давлением) золотых ансамблевых микроэлектродов. Методом циклической вольтамперометрии установлено наличие домонослойных оксидов золота на поверхности золотых ансамблевых микроэлектродов и их положительное влияние, предположительно в качестве катализаторов и медиаторов, на электрохимические процессы. Разработаны вольтамперометрические (ВА) методики определения Cr(VI), Cr(III), Fe(II), Fe(III),  $\text{NO}_2^-$  на уровне  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  М с применением золотых ансамблевых микроэлектродов. Такой электрод использован для определения мышьяка в природных водах. Стабильность электрода и его метрологические характеристики при определении мышьяка (III) зависят от толщины пленки золота. Наиболее высокой стабильностью и чувствительностью, практически не изменяющейся в течение 10 дней, обладают золото-углеродсодержащие электроды с золотой пленкой, накопленной в течение 30 с из растворов 1 г/л золотохлористоводородной кислоты. Эти электроды позволяют регистрировать аналитический сигнал мышьяка при содержаниях 0,001 мг/дм<sup>3</sup> с воспроизводимостью 1,2-2,0 %. Предложена схема электрохимического концентрирования мышьяка (III) на поверхность микроэлектрода в кислых и щелочных электролитах.

Предложена методика поверхностной модификации графитовых электродов арилдиазоний тозилатами и выбраны условия ВА определения водорастворимых витаминов и флавоноидов в сложных многокомпонентных системах.

При определении палладия методом ИВ в золоторудном минеральном сырье на вольтамперных кривых электроокисления осадка наблюдается сложный анодный пик электроокисления золота и палладия, что мешает определению палладия (II). Разработано два способа устранения мешающего влияния золота(III): путем разделения налагающихся пиков с помощью компьютерной программы и путем восстановления золота(III) облучением раствора УФ в присутствии щавелевой кислоты.

*На кафедре АХ Томского ГУ* разработаны состав и способ формирования ртутьполимерных электродов для ВА, исключаяющий взаимодействие металлов, выделяемых одновременно на поверхности и в объеме полимерной пленки. Предложен механизм электрохимических процессов, протекающих на таких электродных системах. Подобраны условия и проведена апробация электрода на

примере одновременного определения цинка, кадмия, свинца и меди в природных и технологических водах. Получен аналитический сигнал N-метил-2-пирролидона на ртутном электроде; рассмотрен возможный механизм формирования катодного пика. Предложена методика определения N-метил-2-пирролидона (0,001-0.1 моль/л) в воде методом ИВ. Показана возможность определения N-метил-2-пирролидона в присутствии вольфрамфосфорной кислоты на СУ электроде.

*На кафедре АХ СПбГУ* показана возможность безэталонного ИВ определения ртути (II) в водных растворах на принципах определения кулонометрической константы электрохимической ячейки, позволяющего существенно сократить время анализа по сравнению с ранее известными аналогами. Найдены величины кулонометрических констант электрохимических ячеек с золотым и золото-графитовым пленочным электродами для различных объемов раствора. Определен оптимальный диапазон времен предэлектролиза при проведении измерений предложенным методом. Разработана методика определения цинка в водных растворах на принципах безэталонного (не требующего градуировки прибора по стандартным растворам или применения метода добавок) комбинированного метода, основанного на закономерностях ИВ и потенциостатической кулонометрии. Метод удобен для автоматического анализа технологических растворов и сточных вод гальванических и гидрометаллургических производств. Для случая совместного присутствия ионов цинка и меди с целью предотвращения образования интерметаллических соединений при определении цинка предложено предварительно электролитически отделять ионы меди. Изучено влияние образования интерметаллических соединений в системе медь-цинк на ртутно-графитовом электроде при их определении безэталонным комбинированным электрохимическим методом.

*В аналитической лаборатории ИИХ СО РАН* с целью развития нового варианта электрохимического анализа (инверсионно-вольтамперометрическое титрование) разработаны методики определения сульфидной серы в питьевой и природной воде и хлорид-ионов в германате висмута, отличающиеся от существующих способов простотой процедуры анализа, примерно на порядок более низкими пределами обнаружения и погрешностями, не превышающими 10% отн.

**В Уральском ГЭУ** методами циклической вольтамперометрии и инверсионной вольтамперометрии изучены особенности электродных процессов с участием наночастиц и наноструктур серебра, иммобилизованных на индифферентные подложки. Установлена взаимосвязь величины и распределения частиц этого металла на поверхности с их электрохимической активностью. В процессе работы оптимизирован химический синтез наночастиц серебра разного размера. Изучены электрохимические свойства наночастиц висмута, полученных методом газовой конденсации и иммобилизованных на планарные углеродсодержащие подложки.

### **Амперометрия**

**Уральский ГЭУ.** Содержание креатинина в биологических жидкостях является одним из важных критериев в клинической диагностике почечной и мышечной дисфункции. Предложен новый подход для хроноамперометрического определения креатинина. Предлагаются, исследуются и используются новые синтетические катализаторы реакции окисления креатинина. В качестве сигналообразующего процесса используется электрохимическое окисление никеля(II), который генерируется в реакции каталитического окисления креатинина. Это создаёт основу для разработки бесферментных сенсоров, не уступающих по чувствительности и селективности ферментсодержащим и лишенных недостатков последних. Новизна предлагаемого подхода заключается в формировании на токопроводящих подложках (на основе углеродсодержащих электродов - трансдьюсеров) принципиально новых синтетических металлсодержащих катализаторов, с последующим гетерогенным каталитическим электроокислением креатинина и получением аналитического электрического сигнала. Разработаны подходы и алгоритмы гибридного иммуноэлектрохимического метода анализа с магнитной сепарацией; разработаны методы синтеза наночастиц и методы внедрения наномаркеров в клетки с использованием специфического полифункционального покрытия.

### **Кулонометрия**

**На кафедре АХ Казанского ГУ** найдены условия электрогенерации гексацианоферрат (III)-ионов как кулонометрических реагентов. Для определения органических соединений генерирование следует проводить в щелочной среде при



плотностях тока 2-8 мА/см<sup>2</sup>. Используются реакции синтетических и природных полифенольных антиоксидантов с электрогенерированными галогенами и гексацианоферрат (III)-ионами в условиях гальваностатической кулонометрии. Установлено, что для природных полифенолов число электронов, участвующих в реакции с гексацианоферрат (III)-ионами, соответствует числу ОН-групп в структуре молекул полифенолов. Разработан способ определения полифенолов в лекарственных препаратах. Варьирование титрантов (иода и гексацианоферрат(III)-ионов) позволяет проводить определение флавонолов в присутствии аскорбиновой кислоты. Оценена биодоступность полифенолов в присутствии белков. Белки (казеин и бычий сывороточный альбумин) в значительной степени связывают рутин и кверцетин. Показано, что взаимодействие рутина и кверцетина с белками протекает с достаточно высокой скоростью и не изменяется во времени. Методом кулонометрического титрования электрогенерированным бромом оценена интегральная антиоксидантная емкость чая (АОЕ) и ее изменение в присутствии молока. Зеленый чай обладает большей АОЕ по сравнению с черным, что связано с частичным окислением полифенолов до соответствующих хинонов на стадии ферментации в процессе получения черного чая. Молоко значительно (от 7 до 84 %) снижает АОЕ чая, причем пропорционально доли молока в смеси. Молочные белки активно связывают полифенолы чая в комплексы за счет межмолекулярного взаимодействия, тем самым значительно снижая биодоступность полифенолов.

*В Кубанском ГТУ* разработан приборный комплекс кулонометрического титрования кислот электрохимически генерированным основанием с записью кривых титрования на базе анализатора жидкости «Эксперт-001», персонального компьютера, источника стабилизированного тока и специальной ячейки, содержащей серебряный анод и графитовый катод. Установка работает стабильно при значении тока от 0,1 до 50 мА и позволяет анализировать растворы кислот с концентрацией  $10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-3}$  моль-экв./дм<sup>3</sup>. В этом диапазоне серебряный анод выдерживает без регенерации более 50 титрований. Относительная погрешность определений составляет 0,2%, что ниже капельной ошибки.

*На кафедре АХ Воронежского ГУ* разработана методика концентрирования основных аминокислот в электромембранной системе с биполярными мембранами Fumaser и катионообменными мембранами МК-40, направленная на снижение предела обнаружения этих аминокислот с последующим их фотометрическим определением в виде комплексов с ионами меди. Подобраны условия, позволяющие получить оптимальный фактор концентрирования и устранить влияние необменного поглощения. Проведено разделение фенилаланина и глюкозы методом электродиализа с ионообменными мембранами МК-40. Разработан метод разделения смеси одно- и многозарядных катионов, основанный на применении электродиализа с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами. Перед разделением к смеси катионов добавляли соответствующее точке эквивалентности количество ЭДТА. При электродиализе однозарядные ионы мигрировали через катионообменную мембрану к катоду, а связанные в отрицательно заряженный комплекс многозарядные катионы мигрировали в противоположном направлении к аноду. Коэффициенты разделения находились в интервале 2000-5000.

**Резюме.** В последние несколько лет определился круг вузов и НИИ, в которых проводятся исследования по электрохимическим методам анализа с сохранением преемственности, традиций и в то же время с новаторскими подходами. Уровень работ в этих лабораториях достаточно высок и соответствует мировому как по методам, так и по объектам. Их результаты, как правило, представляются на всероссийских и международных конференциях в устных сообщениях. По итогам 2008 года можно выделить следующие направления:

- расширение пределов функционирования мембранных ИСЭ с применением гальваностатической поляризации, новые материалы для создания ИСЭ, в частности, ниобаты, тиакаликсарены, определение антибиотиков с применением ИСЭ;

- вольтамперометрия с новыми ХМЭ с каталитическим откликом на биологически активные соединения, в том числе с использованием нанодисперсных систем;

- новые биосенсоры с электрохимическим откликом на основе материалов с функциями распознавания, в том числе электрополимеризованными;

- управление селективностью отклика в ИВА с применением ПАВ;
- разработка ансамблей микроэлектродов;
- решение вопросов биомедицины и контроля содержания неорганических токсикантов в окружающей среде;
- оценка антиоксидантных параметров объектов биомедицины с применением потенциометрии, кулонометрии и вольтамперометрии.

Вектор развития ЭМА в нашей стране совпадает с мировым направлением развития электроаналитики.

### **Химические сенсоры**

*В 2008 г. сенсорная тематика продолжала развиваться по целому ряду новых направлений, причем можно сказать, что в настоящее время, как сказано в одном из солидных обзоров в Chem.Rev. (2008, 1008 (2), 329), наблюдается «новая волна» в области исследований и применения сенсоров. Эти новые направления состоят в создании сенсоров с исключительно низкими пределами определяемой концентрации, новыми мембранными материалами, созданием и применением систем слабоселективных сенсоров («электронный язык»), новыми теоретическими подходами и широким применением достижений микроэлектроники. Данная активность в исследованиях находит отражение в большом числе научных конференций.*

Так, в 2009 г. будут проведены конференции ISOEN («электронный нос» и «электронный язык»), “Eurosensor 2009” (Lausanne), “Transducer-09” (France), MME Sensor Meeting (Toulouse) и IEEE Sensors (New Zeland).

Ниже представлены отдельные достижения в области сенсоров в нашей стране.

**На кафедре АХ МГУ** для создания ферментсодержащей мембраны применен новый способ иммобилизации фермента из водно-органических сред с высоким содержанием органического растворителя. Способ позволяет добиться высоких значений активности и стабильности ферментсодержащих мембран. В качестве трансдьюсера использован высокоэффективный электрокатализатор восстановления пероксида водорода – берлинская лазурь. Она превосходит платину по активности более чем на три порядка; на те же три порядка берлинская

лазурь более селективна в реакции восстановления  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии кислорода, также на три порядка дешевле платины и биологических катализаторов (ферментов). На основании полученных результатов разработан новый биосенсор для определения лактата, превосходящий по многим параметрам известные аналоги. Прототипы этого биосенсора востребованы для анализа реальных объектов. Совместно с Всероссийским НИИ физической культуры и спорта разработан метод определения лактата в поте для неинвазивного контроля тренировок. В пищевой промышленности лактат, будучи продуктом молочно-кислого брожения, может служить индикатором натуральности соответствующих продуктов.

Твердые ионные вещества – ионные жидкости, затвердевающие при комнатной температуре – предложено использовать в качестве материалов, чувствительных по отношению к внешним ионам. Получен и исследован ряд таких материалов; покрытые ими твердоконтактные планарные электроды в водных растворах демонстрируют потенциометрический отклик к анионам. Показана возможность изменения аналитических свойств материалов путем введения дополнительных реагентов.

*В Уральском ГЭУ* с использованием толстоплёночной технологии изготовлен прототип сенсора на основе наночастиц серебра. Его испытание показало улучшение предела обнаружения и нижней границы определяемых концентраций иодид-ионов по сравнению с объемным металлическим электродом. Разработанный прототип электрохимического сенсора на основе наночастиц серебра может быть использован для определения иодид-ионов в водных средах, и в частности, в минеральных водах, биологических жидкостях, пищевом сырье, фармпрепаратах.

Создан прототип экологически безопасного электрохимического сенсора на основе наночастиц висмута, полученных методом газовой конденсации и иммобилизованных на углеродсодержащие подложки. Разработанный сенсор существенно превосходит по своим характеристикам углеродсодержащие электроды (включая стеклоуглеродный) с электролитически осажденными пленками висмута. Сенсор на основе наночастиц висмута удовлетворяет

требованиям следового анализа. Пределы обнаружения тяжелых металлов при времени концентрирования 180 с составляют: 0.38 мкг/л для цинка, 0.40 мкг/л для кадмия и 0.55 мкг/л для свинца

С целью создания иммуноэлектрохимических сенсоров с магнитной сепарацией были предложены:

- подходы и алгоритмы гибридного иммуноэлектрохимического метода анализа с магнитной сепарацией;
- методы синтеза наночастиц;
- методы внедрения наномаркеров в клетки с использованием специфического полифункционального покрытия;
- трансдьюсер как часть иммуносенсора;
- метод иммобилизации антител (антигена) на поверхности трансдьюсера.

*На кафедре АХ Воронежского ГУ* разработан потенциометрический селективный сенсор на основе модифицированных перфторированных сульфокатионитовых полимеров (мембран, трубок, стержней), аналоговым сигналом которого является межфазная разность потенциалов на границе ионообменный полимер/исследуемый раствор. Выявлены, запатентованы и опубликованы аналитические характеристики селективного сенсора для определения лизина в индивидуальных водных растворах и в присутствии нейтральных аминокислот. Разработан хемометрически обоснованный массив потенциометрических сенсоров для детектирования аминокислот (лизин, глицин) и лекарственных препаратов (лидокаин, новокаин) в смешанных водных растворах с неорганическими электролитами. Мультисенсорная система включает неселективные наносенсоры на основе модифицированных перфторированных сульфокатионитовых полимеров (мембран, трубок, стержней), а также наборы классических ионоселективных электродов. Разработаны алгоритмы формирования и анализа суммарного отклика массива сенсоров.

*На кафедре химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета совместно с кафедрой фармацевтической химии Воронежской государственной медицинской академии* изучены возможности мультисенсорных систем, основанных на микрофотографической регистрации

эффектов набухания и контракции нескольких гранул различных полимерных сорбентов, осуществлять качественное и количественное тестирование растворов аминокислот, полипептидов и некоторых фармпрепаратов. Показана селективность объемных свойств сорбентов к различным анализам и к их концентрации. Для анализа мультисенсорного сигнала применяли лепестковые диаграммы.

*На кафедре химии факультета агрохимии, почвоведения и экологии Воронежского госагроуниверситета* продолжены работы по повышению чувствительности и селективности химических сенсоров. Определены оптимальные составы газочувствительных слоев для определения водорода в воздухе и подобраны наиболее эффективные температурные режимы полупроводникового сенсора. Показано, что переход к импульсному режиму (например, нагрев до 450 и резкое охлаждение до 100 °С) позволяет достигнуть рекордно высокой чувствительности сенсора и рекордно низкого предела обнаружения. Установлено, что оптимальным составом газочувствительного слоя при определении водорода является SnO<sub>2</sub> с добавками палладия (3 %) и платины (1 %). Продолжены работы с химическими сенсорами, основанными на кварцевом взвешивании. Получены газочувствительные слои на основе пектинов, позволяющие достигнуть предела обнаружения по аммиаку на уровне 2 ppm (примерно 2 мг/м<sup>3</sup>). Важным достоинством газочувствительных слоев, состоящих из таких высокомолекулярных соединений как пектины, является повышенная стабильность. В отличие от сенсоров на основе классических газочувствительных слоев (пиридоксина или аскорбиновой кислоты), не способных выдержать более 10-20 анализов, предложенные сенсоры способны к эффективной работе в течение нескольких месяцев. Пектины обладают высокой селективностью по отношению к аммиаку за счет кислотного характера карбоксильных групп.

*На кафедре АХ и ХЭ Саратовский ГУ* созданы новые потенциометрические сенсоры на основе органических ионообменников - ионных ассоциатов тетраалкиламмония с антибиотиками пенициллинового ряда. Оценены их электроаналитические и селективные свойства. Показана возможность их применения в мультисенсорных системах типа «электронный язык» для отдельного определения ампициллина, бензилпенициллина, оксациллина.

*В Томском ГУ* изучено взаимодействие железа (II) с 2,2'-дипиридилем и 1,10-фенантролином в прозрачной полиметакрилатной матрице. Определены оптимальные условия комплексообразования железа (II) с иммобилизованными реагентами и химико-аналитические свойства комплексов в полиметакрилатной матрице. Разработана сорбционно-спектрофотометрическая методика определения железа (II) и суммы железа (II, III) после восстановления железа (III) аскорбиновой кислотой. Методика с использованием 2,2'-дипиридила применена для анализа образцов водопроводной, колодезной и минеральной воды, раствора глюкозы. Рассмотрены метрологические характеристики визуально-тестового определения железа (II, III) с фенантролином, иммобилизованным в полиметакрилатную матрицу. Изучено взаимодействие Ag(I) с дитизоном, иммобилизованным в полиметакрилатную матрицу. Разработана простая и чувствительная методика твердофазно-спектрофотометрического определения Ag(I) с пределом обнаружения 0,01 мг/л. Методика применена для анализа образцов минеральной воды и медицинского препарата «Протаргол». Предложены распознающие оптические элементы на фторид- и хлорид-ионы с применением реакций разрушения комплексов, иммобилизованных в полиметакрилатную матрицу. Для определения фторид-ионов (0,2-5,0 мг/л) использовали полимер с иммобилизованным комплексом Zr (IV) с ализариновым красным, для определения хлорид-ионов (20-1800 мг/л) – с иммобилизованным комплексом Hg (II) с дифенилкарбазоном. Показана возможность аналитического применения предложенных распознающих элементов при определении фторидов в зубной пасте и хлоридов в минеральной воде.

*На кафедре радиохимии химфака СПбГУ* созданы новые полимерные химические сенсоры для определения ряда катионов редкоземельных металлов – от лантана до лютеция, в индивидуальных растворах и смесях друг с другом и другими неорганическими и органическими компонентами, которые обычно присутствуют в отработанном ядерном топливе (ОЯТ). Разработаны мультисенсорные системы на основе новых сенсоров, позволяющие количественно определять несколько редкоземельных металлов одновременно. Аналитические возможности таких систем испытываются на модельных растворах, приближенных по составу к реальным растворам ОЯТ.

## **Хроматографические методы**

### **Газовая хроматография**

*В лаборатории газовой хроматографии химфака СПбГУ* новый вариант аддитивной схемы оценки газохроматографических индексов удерживания распространен на диастереомеры, имеющие различные параметры удерживания, но практически неразличимые масс-спектры. Его применение позволило идентифицировать более 20 продуктов радикального хлорирования циклогексана непосредственно в реакционных смесях. Ранее подобная аддитивная схема была применена для идентификации 839 конгенов полихлорированных гидроксифенилов, 211 структурных изомеров 4-нонилфенола и побочных продуктов хлорметилирования алкиларенов (диарилметанов). Разработан газохроматографический способ определения взаимной растворимости ограниченно смешивающихся органических жидкостей, обеспечивающий существенное повышение точности результатов по сравнению с ранее известными. Показано, что основной причиной несовпадения данных разных источников (в том числе значений, включенных в базу Национального института стандартов и технологии, США) между собой является наличие примесей воды в полярных органических растворителях.

Показана возможность использования рекуррентных соотношений в хроматографии для аппроксимации зависимостей времен удерживания гомологов от числа атомов углерода в молекулах, времен удерживания от температуры хроматографической колонки (в газовой хроматографии) и времен удерживания от концентрации органического компонента в составе элюента (в обращенно-фазовой ВЭЖХ). Точность рекуррентной аппроксимации существенно превышает точность известных в хроматографии соотношений, применявшихся для этих целей ранее. Предложен новый способ оценки «мертвого» времени хроматографических систем с использованием рекуррентных соотношений

### **Высокоэффективная жидкостная хроматография**

*На кафедре АХ МГУ* изучена возможность применения метода линейных отношений энергий сольватации (ЛОЭС) для изучения характеристик сорбентов для ВЭЖХ на основе сверхсшитого полистирола (ССПС). Установлено, что гидрофобные и электростатические взаимодействия вносят наибольшие вклады



при удерживании на ССПС. Показано, что введение атомов фтора в состав ССПС увеличивает долю как гидрофобных, так и электростатических взаимодействий в процессе удерживания. На примере разделения смеси шестнадцати ПАУ продемонстрированы возможности нового подхода к оптимизации хроматографического разделения с использованием изократических условий элюирования из колонки, собираемой из сегментов, заполненных различными сорбентами. Показано хорошее совпадение смоделированных на компьютере хроматограмм с реальными хроматограммами, полученными при помощи составной колонки.

Исследована возможность определения ряда биогенных аминов и аминокислот методом ОФ ВЭЖХ с масс-селективным и флуориметрическим детектированием с проведением предварительной дериватизации и без неё. Проведено сравнение флуориметрического и масс-селективного детектирования, исследовано влияние рН и содержания ацетонитрила в подвижной фазе, значения фрагментора, режимов ионизации и регистрации ионов на хроматографическое разделение и чувствительность детектирования.

Предложен вариант ион-парной хроматографии для одновременного определения несимметричного диметилгидразина и его нормируемых в окружающей среде продуктов разложения: гидразина, метилгидразина, нитрозодиметиламина и тетраметилтетразена. Показана применимость способа для экспрессного определения экотоксикантов в природных водах и почвах.

Получен ряд новых хроматографических материалов на основе силикагеля и хитосиликагеля, модифицированных диметилфенилкарбаматами хитозана либо производными хитозана с N-изобутирил-L-цистеином (в присутствии орто-фталевого альдегида). Показано, что хитосиликагель, модифицированный диметилфенилкарбаматами хитозана, обладает энантиоселективностью к триазольным пестицидам. Лучшая энантиоселективность достигается при элюировании подвижной фазой гексан:изопропанол (90:10). Введение добавок (0,05-0,1 %) триэтиламина позволяет улучшить энантиораспознавание триазольных пестицидов.

*На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ* изучено хроматографическое поведение антибиотиков тетрациклинового, фторхинолонового и хинолонового рядов в водно-органических и циклодекстриновых подвижных фазах с применением фотометрического и флуориметрического детекторов на ОФ колонке Phenomenex Luna 5u C<sub>18</sub>. Разработана методика определения ципрофлоксацина в присутствии 50 мкг/мл тетрациклина, окситетрациклина, налидиксовой кислоты и флюмеквина, которая апробирована на лекарственных препаратах «Ципролет» (Индия), «Ципрофлоксацин» (г. Курган), «Ципромед» (Индия).

*На кафедре АХ Воронежского ГУ* осуществлено хроматографическое разделение алифатических аминокислот валина и пролина на анионообменнике АВ-17-2П. Подобраны условия разделения (рН, ионная форма сорбента, условия сорбции-десорбции). Разработаны способы сорбционного извлечения флавоноидов из экстрактов растительного сырья с использованием анионообменников типа АВ-17 различной пористости. Показано, что для повышения эффективности выделения полифенольных соединений необходимо варьировать полярность элюента путем добавления кислот и оснований с целью изменения характеристик удерживания флавоноидов.

*На кафедре химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета* изучены изотермы плотности, вязкости, показателя преломления и коэффициентов проницаемости 10 бинарных систем растворителей, применяемых в нормально-фазовой жидкостной хроматографии. Для изотерм плотности и показателя преломления в диапазоне 18-42 °С найдены температурные коэффициенты, позволяющие прогнозировать изменение физико-химических параметров смешанных подвижных фаз при изменении режима термостатирования хроматографической системы. Разработаны экстракционно-хроматографические методики определения ионола в трансформаторном и растительных маслах; ионола, агидола-2 и ирганокса-1010 в бутылкаучуке с использованием обращённо-фазовой микроколоночной ВЭЖХ. В качестве экстракционной системы использован изопропанол, водный раствор аммиака и сульфат аммония в качестве высаливателя.

*В Кубанском ГУ* разработан методический подход к определению следов нефтепродуктов (НП), подвергшихся изменению состава в процессах термического воздействия, позволяющий достоверно их идентифицировать. Разработана схема

идентификации и определения измененных нефтепродуктов, включающая активацию хроматографической колонки, пробоподготовку, ВЭЖХ - определение компонентного состава (на уровне 0,1-0,8 мкг/мл для хроматографа «Миличром-5-3» и 0,01-0,2 мкг/мл для хроматографа «Shimadzu LC-20 Prominense»), оценку их классификационных признаков и отнесение к определенному виду. Методика ВЭЖХ-идентификации основана на особенностях спектральных характеристик и хроматографического поведения ароматических углеводородов и их производных. Моноциклические арены характеризуются интенсивным поглощением в диапазоне 200–216 нм, бициклические конденсированные арены в диапазоне 220–230 нм, трициклические – 250–255 нм. Показано, что с учетом качественного и количественного содержания конденсированных аренов, относительной интенсивности пиков трициклических ( $h_3$ ) и бициклических конденсированных аренов ( $h_2$ ) идентификационный параметр бензинов для ДВС ( $h_3/h_2$ ) равен 0,45. Предложена методика дифференциации ПАУ, характерных для среднестиллятных нефтепродуктов, автомобильных бензинов и продуктов горения органических материалов не нефтяной природы, основанная на ВЭЖХ-определении количественного соотношения антрацена и фенантрена. Для комплекса ароматических конденсированных углеводородов нефтяного происхождения (нефти и среднестиллятных нефтепродуктов) эта величина, как правило, меньше 0,02. В автомобильных бензинах присутствуют ПАУ техногенного происхождения, а соотношение антрацена к фенантрону в них обычно не превышает 0,18. В материалах пирогенного и техногенного происхождения отношения антрацена к фенантрону могут совпадать в интервале от 0,02 до 0,18, поэтому достоверно идентифицировать пирогенные ПАУ по данному признаку возможно при величине данного показателя более 0,18.

### **Тонкослойная хроматография**

*На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ* изучены возможности сочетания предложенного ранее нового метода тонкослойной хроматографии с управляемой газовой фазой (ТСХ-УГФ) с ион-парной и мицеллярной ТСХ при разделении и определении замещенных бензойных кислот, фенолов, нитроанилинов, пищевых красителей (тартазин, индигокармин, эритрозин, патентованный голубой), лекарственных соединений класса аминокислот. Газовую атмосферу в герметичной

камере создавали пропусканьем углекислого газа и аммиака. Подвижную фазу (ПФ) одновременно модифицировали введением поверхностно-активных веществ, реализуя ион-парный или мицеллярный варианты. Показано, что при одновременной модификации газовой и подвижной фаз и использовании для разделения обращенной фазы RP-18 характеристики эффективности разделения сорбатов (число теоретических тарелок, высота, эквивалентная теоретической тарелке) в ряде случаев улучшаются в пять-десять раз. Селективность разделения также возрастает в 1.2-1.5 раз.

**ИНХС РАН.** Наиболее часто в аналитической практике используются методы линейной хроматографии, хотя метод круговой ТСХ позволяет обеспечить более четкое разделение, поскольку существующий в круговой хроматографии градиент скорости «сжимает» зоны разделяемых соединений, увеличивая эффективность хроматографической системы. Предложены новые варианты планарной хроматографии: боковая круговая ТСХ и угловая круговая ТСХ. В боковой круговой ТСХ точка питания подвижной фазой расположена вблизи центра одной из боковых сторон квадратной пластинки, а в угловой круговой ТСХ – в углу квадратной пластинки. Основное преимущество новых вариантов – их большая разрешающая способность по сравнению с традиционным вариантом круговой ТСХ (разрешающая способность пропорциональна  $\sqrt{L}$ , где  $L$  – длина трека разделения).

### **Хромато-масс-спектрометрия**

*На кафедре АХ МГУ* продолжена разработка способов определения ультрамалых содержаний среднелетучих примесей в фармацевтических препаратах и субстанциях и самих субстанций, основанные на использовании метода реакционной хромато-масс-спектрометрии. Способы разработаны для каптоприла, метоклопрамида, соталола, гидрохлортиазида, налидиксовой кислоты и ставудина. С использованием того же метода разработана методика определения моносахаридов в водных растворах. С использованием хромато-масс-спектрометрии в сочетании с жидкостной экстракцией изучен состав n-алканов в различных гидротермальных источниках Срединно-Атлантического хребта.

*В лаборатории газовой хроматографии химфака СПбГУ* в рамках общей задачи разработки новых подходов к совместной интерпретации масс-спектрометрических и хроматографических данных хромато-масс-спектрометрического анализа разработан способ выявления *трет.*-бутильных групп в структуре молекул соединений с сильно разветвленным углеродным скелетом. Предложенный алгоритм не имеет аналогов в мировой практике хромато-масс-спектрометрии.

*В химическом отделении ГУЗ «Бюро судебно-медицинской экспертизы по Белгородской области» совместно с Воронежской государственной медицинской академией* методами ГЖХ-МС и ВЭЖХ для целей судебно-химического и токсикологического анализа определены хроматографические характеристики продуктов гидролиза и последующего окисления бенсультапа (банкол). Предложен и обоснован вариант идентификации получающихся соединений. Разработаны методики выделения бенсультапа, нереистоксина, сопутствующих соединений и их метаболитов из биологических образцов методом твердофазной экстракции.

*На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ совместно с лабораторией микробиологии ИБФРМ РАН (г. Саратов)* проведено хромато-масс-спектрометрическое изучение жирнокислотного компонента метаболитов глубинной культуры базидиомицета *Lentinus edodes* при введении метилфосфоновой кислоты (МФК). Как в мицелии, так и в культуральной жидкости *Lentinus edodes* МФК в виде *бис*-триметилсилильного производного детектируется в диапазоне концентраций от  $8.0 \cdot 10^{-7}$  до  $8.0 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

## **Капиллярный электрофорез и близкие методы**

*В лаборатории газовой хроматографии химфака СПбГУ* на модельных системах охарактеризованы возможности различных способов on-line концентрирования (стэкинг с обращенно-мигрирующими мицеллами, стэкинг с усилением поля, использование “водной пробки”, с высокопроводящей матрицей, свипинг; свипинг с добавками  $\beta$ -циклодекстрина, сульфо- $\beta$ -циклодекстрина или 18-краун-6-эфира в матрицу пробы) для снижения пределов обнаружения белков, биогенных аминов и нейротрансмиттерных аминокислот, природных стероидных гормонов и синтетических стероидных лекарственных препаратов, водо- (группы В и С) и жирорастворимых (А, Е, D) витаминов, а также природных антиоксидантов (катехинов) при их определении в биологических объектах методами капиллярного электрофореза (КЭ): в зонном (КЗЭ) и мицеллярном (мицеллярная электрокинетическая хроматография, МЭКХ) с нормальной и обращенной полярностью. Показано, что использование динамического концентрирования (стэкинга и свипинга) при определении стероидов методом МЭКХ позволяет снизить предел обнаружения при стэкинге ~ в 20 раз, при свипинге ~ в 100 раз. Разработан новый вариант on-line концентрирования катехоламинов и их метаболитов методом МЭКХ с обращенной полярностью с добавлением в матрицу пробы 18-К-6 (4 мМ) и циклогексиламина (5 мМ), позволяющий увеличить концентрацию аналитов в хроматографической зоне в 900 – 1500 раз. Изучено влияние органических добавок (модификаторов поверхности кварцевого капилляра (диэтиламин, триэтанолламин)), комплексообразующих агентов (18-краун-6, 4,13-диаза-18-К-6,  $\beta$ -циклодекстрина, сульфо- $\beta$ -циклодекстрина), ПАВ (додецилсульфат натрия; ДДСН) в составе рабочего электролита для селективного электрофоретического разделения смесей стероидных гормонов, полифенолов, биогенных аминов, нейротрансмиттерных аминокислот, витаминов. Проведена количественная оценка комплексообразования в системе «макроцикл – аналит».

*На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ* методом зонального электрофореза исследованы особенности электрофоретического поведения 20 аминокислот в зависимости от их молекулярной массы, величины положительного заряда, наличия в электролите и на целлюлозной поддерживающей среде ПАВ. Выявлены группы аминокислот с наиболее высокой подвижностью: основные (лизин, гистидин, аргинин) и нейтральные (глицин, аланин, валин, лейцин). Модификация

электролита анионными ПАВ ( $0.5 \text{ г/дм}^3$ ) существенно и дифференцированно увеличивает подвижности аминокислот. Разработаны методики электрофоретического разделения с последующим денситометрическим определением 20 различных смесей аминокислот.

## Спектроскопические методы

### Методы атомного спектрального анализа

**Атомно-эмиссионный анализ.** В *Лунецком ГТУ* разработана методика определения бора в высокоглиноземистом полупродукте методом АЭС-ИСП с пределом обнаружения 0,012 %. Изучено влияние спектральных помех со стороны железа и хрома на наиболее чувствительные линии бора. Показано, что присутствие избыточного количества матричного компонента - оксида алюминия, не вызывает значимых физико-химических помех и несущественно влияет на интенсивность аналитического сигнала. Сопоставлены способы разложения пробы путем сплавления и показано, что применение плавня на основе гидроксида калия характеризуется более высокой скоростью разложения образца и легкостью последующего растворения застывшего плава. Методика восполняет пробел при определении бора во вспомогательных материалах для металлургической промышленности.

В *ИГХ СО РАН* выполнена работа по использованию многомерных градуировок для повышения точности результатов прямого атомно-эмиссионного анализа твердых образцов.

Для методики прямого атомно-эмиссионного определения (АЭА) примесей в природных кварцитах, обогащенном кварце, поликристаллическом и металлургическом кремнии с использованием возможностей программного обеспечения "Автоматическая расшифровка дуговых эмиссионных спектров" (АРДЭС) найдены оптимальные типы многомерных градуировок – проекции на латентные структуры (ПЛС) и определены их структуры. При обработке дуговых атомно-эмиссионных спектров следующие градуировочные зависимости обеспечили учет матричных влияний и спектральных помех: для определения бора – ПЛС-5 (B, Al, Ca, Fe, Si); для определения фосфора ПЛС-8 (P, Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Si). Применение многомерных градуировок привело к снижению пределов

обнаружения бора до  $7 \cdot 10^{-6}$  % масс. и фосфора до  $1 \cdot 10^{-5}$  % мас. Правильность результатов АЭА проверена методами ИСП-МС и ИНАА. Несмотря на отсутствие этапов химической пробоподготовки и концентрирования примесей, пределы обнаружения, полученные в методике АЭА, сопоставимы с пределами обнаружения этих элементов методом ИСП-МС. Разработанный прием снизил стоимость анализа разнообразных природных и техногенных материалов.

***В лаборатории спектроскопических методов анализа ИПТМ РАН***

предложен метод расширения линейного динамического диапазона измерений (ЛДДИ) для ранее разработанной фотоэлектрической системы регистрации эмиссионных спектров с использованием линеек приборов с зарядовой связью (ПЗС). Метод основан на создании виртуальных каналов сканирования спектра с меньшей чувствительностью и соответствующей математической обработке результатов измерения. На примере определения примесей в графитовом порошке показана возможность увеличения ЛДДИ на 3 порядка величины по сравнению со стандартным режимом сканирования для различных элементов. С использованием полученных данных выполнен анализ углеродных наноматериалов в широком диапазоне содержаний примесных элементов.

***На кафедре АХ Томского ГУ*** разработана и находится на стадии метрологической аттестации методика химического анализа полимерных композиционных материалов, содержащих нанофазы керамик или металлов на содержание титана, железа, меди, алюминия, цинка, циркония методом атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС.

***На кафедре АХ МГУ*** продолжена разработка методик определения элементов в биологических пробах (моча, кровь, волосы) с использованием ИСП-МС детектора. Изучены различные приемы подготовки биологических проб. Установлено, что оптимальным методом минерализации проб крови и волос является микроволновое разложение в автоклавах. Изучены возможные влияния макрокомпонентов пробы на сигналы определяемых элементов.

***Атомно-абсорбционный анализ. В Кубанском ГУ*** разработана новая группа сорбентов-модификаторов, представляющая собой металлсодержащие



композиции (Zr, Ir) на основе карбонизированных материалов. Наилучшую модифицирующую эффективность проявляют системы на основе активированного угля. Изготовлены модифицирующие покрытия графитовой печи.

### **Рентгеновские методы**

*На кафедре АХ МГУ* разработаны и апробированы новые алгоритмы расчёта параметров виртуального монохроматического источника (ВМИ) возбуждения рентгеновской флуоресценции неоднородным излучением рентгеновской трубки для образцов произвольной толщины при отсутствии мешающих элементов, а также для полубесконечных образцов в присутствии мешающих элементов. Показано, что применение предложенной концепции ВМИ с плавающими параметрами, зависящими от текущей информации об элементном составе пробы, при итерационном вычислении содержаний с учётом матричных эффектов, позволяет уменьшить погрешность результатов количественного рентгенофлуоресцентного анализа в несколько раз по сравнению с классическим подходом, основанным на использовании фиксированных параметров ВМИ.

*В НИИПФ Иркутского ГУ* предложено сочетание способа фундаментальных параметров с регрессионным подходом при рентгенофлуоресцентном анализе однородных многокомпонентных материалов. Такое сочетание позволяет существенно уменьшить величину систематической погрешности определения элементного состава и учесть фоновую составляющую аналитического сигнала при использовании многоканальной рентгеноспектральной аппаратуры с волновой дисперсией.

*На кафедре аналитической химии СПбГУ* на образцах многослойных структур проведена серия экспериментальных исследований по проверке работоспособности математических моделей, заложенных в комплекс программного обеспечения для селективного по глубине рентгенофлуоресцентного анализа. Полученные результаты позволили скорректировать модели для получения информации о профиле распределения элементов по глубине.

*В Иркутском ГУ* разработана методика рентгенофлуоресцентного определения металлов в атмосферных аэрозолях, собранных на фильтр: оценены эффекты взаимного влияния элементов и их зависимость от степени

нагруженности фильтров, предложены способы их учёта. Определены оценки повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и правильности результатов анализа. Методика испытана при определении Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb в аэрозолях, собранных в городской и рабочей зонах. При изучении эффекта микроабсорбционной неоднородности при подготовке дисперсных материалов к рентгенофлуоресцентному анализу установлено, что при размере частиц менее 20 мкм имеет место «обволакивание» мелкими частицами более крупных даже при «мокром» измельчении порошков. Этот эффект усиливается при уменьшении толщины ненасыщенных излучателей.

**В ИПТМ РАН** на базе понятия пространственной когерентности излучения удалось описать явление волноводно-резонансного распространения потока квазимонохроматического рентгеновского излучения. Найдены эффективные методы повышения радиационной светосилы волноводов-резонаторов. Показано теоретически и экспериментально, что режим волноводно-резонансного распространения потока квазимонохроматического рентгеновского излучения допускает некоторую непараллельность рефлекторов, составляющих волноводно-резонатор. Разработано два метода уменьшения угловой расходимости потока, формируемого волноводом-резонатором. Экспериментально показано, что уменьшение угловой расходимости потока, создаваемого составным волноводно-резонатором, уменьшает длину когерентности транспортируемого квазимонохроматического излучения.

**В Институте геологии и геохимии УрО РАН** разработана и аттестована методика определения элементов и их оксидов методом РФА на спектрометре EDX-900HS (SHIMADZU, Япония) с использованием способа внешнего стандарта. Градуировочные зависимости строили по ГСО магматических горных пород для оксидов породообразующих элементов, а также для Rb и Sr. Использовали прессованные таблетки диаметром 40 мм. Предварительно материал проб (6 г) истирали в яшмовой ступке с добавлением 5 % раствора поливинилового спирта. Просушенная смесь помещалась в пресс-форму и прессовалась двухслойная таблетка с борной кислотой на гидравлическом прессе ДП-36 (фирмы «Карл Цейс»). Выбраны оптимальные условия проведения анализа. Диапазоны определяемых содержаний (в %): Na<sub>2</sub>O 2 -

10, MgO 0,5 - 10, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 - 30, SiO<sub>2</sub> 40 - 70, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,05 - 2, K<sub>2</sub>O 0,2 - 10, CaO 1 - 20, TiO<sub>2</sub> 0,2 - 2, MnO 0,05 - 0,5, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 - 20, Rb<sub>2</sub>O 0,005 - 0,2, SrO 0,01 - 1.

**В ИГХ СО РАН** исследована возможность оценки отношения FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>tot</sup> в горных породах по K- и L-серии рентгеновского флуоресцентного спектра. Измерения выполнены на серийном рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 Pioneer фирмы Bruker. Оценка погрешности определения указанного отношения на образцах мономинеральных порошковых фракций показала предпочтительность выбора в качестве аналитического сигнала отношения линий Kβ<sub>2,5</sub>/Kβ<sub>1,3</sub>. Относительное стандартное отклонение определения содержания FeO на выборке 49 стандартных образцов изверженных горных пород варьирует в диапазоне 5-16 % в зависимости от диапазона отношения FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>tot</sup> и содержания FeO. Лучшая точность наблюдается для отношения FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>tot</sup> > 0,45 при содержаниях FeO в диапазоне 5-15 %. Для образцов андезитов и базальтов относительное стандартное отклонение составило менее 4 %. Для пород гранитного состава погрешность достигает 23 % при сравнительно низких содержаниях FeO < 3 %. Для образцов изверженных горных пород с отношением FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>tot</sup> > 0,25 рентгенофлуоресцентное определение содержания FeO может быть выполнено с точностью, сопоставимой с точностью химических методов. Метод РФА обладает преимуществом в экспрессности и низкими затратами на пробоподготовку и может быть использован для рутинных анализов при геохимических исследованиях.

**В ИЗК СО РАН** для рентгеновского спектрометра S4 PIONEER фирмы Bruker разработаны методики определения Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pb, U, Th в геологических и экологических образцах. В качестве излучателей применяли прессованные таблетки. Анализируемый материал перед прессованием смешивали со связующим веществом (ваксой) в соотношении пять к одному. Интервалы определяемых содержаний составили (ppm): Rb 5-1500; Sr 5-3200; Y 2-150; Zr 16-690; Nb 3-230; Mo 2-260; Pb 5-230; U 2-63; Th 2-130. При определении этих элементов для коррекции взаимных влияний использовался способ стандарта – фона. Пределы обнаружения Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pb, U и Th для выбранных условий анализа составили (ppm): 0.7, 0.7, 0.4, 0.9, 0.7, 0.7, 1.2, 0.9, 0.7, соответственно. Разработана методика количественного определения

вольфрама с использованием таблеток с подложкой из борной кислоты. Интервал определяемых содержаний составил (ppm) 2-130, предел обнаружения 1.7.

**В Геологическом институте СО РАН** для энергодисперсионного рентгеновского спектрометра с поляризатором первичного излучения ЭДПРС-1 разработана методика высокопроизводительного многоэлементного определения 33 элементов в геологических и экологических образцах. Применение поляризации позволило на порядок снизить фон рассеянного от пробы тормозного излучения. Методика позволяет минимизировать влияние эффектов избирательного возбуждения и поглощения. Проведена оценка метрологических характеристик методики: пределы обнаружения элементов составили от долей ppm (Pd, Ag, Cd) до 1-30 ppm для остальных элементов, воспроизводимость от 1-2 до 5-20 % в зависимости от диапазона содержаний определяемых элементов, производительность 200-300 элементопределений/час.

#### **Методы молекулярного спектрального анализа.**

**Спектрофотометрия.** *На кафедре АХ МГУ* обоснована возможность применения реакции азосочетания с участием тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония для СФ-метрического определения кофеина и теофиллина. Показано, что продукты щелочного гидролиза этих соединений вступают в реакцию азосочетания с образованием интенсивно окрашенных соединений, максимумы поглощения которых находятся при 375 и 500 нм соответственно. Реакция может быть использована для СФ-метрического определения кофеина и теофиллина с пределами обнаружения 1.2 и 0.3 мкг/мл соответственно.

*На кафедре АХ Воронежского ГУ* разработана методика определения сапонины в водном растворе методом УФ-спектрофотометрии с учетом сосуществующих в растворе форм. Отработаны методики СФ-метрического определения нарингина, кверцетина, гесперидина в водно-этанольных системах, и растворах на основе этилацетата. Отработаны методики определения указанных флавоноидов как в индивидуальных растворах, так и из смеси с использованием метода Фирордта. Разработана методика СФ-метрического определения натриевой соли цефотаксима – антибиотика третьего поколения. Изучено влияние рН

раствора на спектральные характеристики антибиотика и времени установления равновесия при образовании раствора препарата в определенном интервале концентраций при соблюдении основного закона светопоглощения.

**В Омском ГУ** метод проекции на латентные структуры (ПЛС) был применен в СФ-метрическом анализе лекарственных препаратов.

**Люминесцентные методы.** *«ВНИИМ им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА».* Предложен люминесцентно-кинетический метод определения сверхмалых концентраций кислорода в газах особой чистоты, основанный на тушении кислородом фотолюминесценции триплетного состояния молекул органических красителей, адсорбированных в средах, представляющих собой мелкодисперсные порошки крупнопористого силикагеля. Данная работа позволяет создать газоанализатор, обеспечивающий минимально определяемую концентрацию кислорода  $2,0 \cdot 10^{-8}$  объемной доли и ниже. В мире отсутствуют анализаторы кислорода с таким низким пределом обнаружения.

*На кафедре ОНХ Саратовского ГУ* исследованы флуоресцентные свойства афлатоксина В1 (АфВ1) и его метаболитов афлатоксинов В2, G1 и G2 в растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ), циклодекстринов (ЦД) и каликс[4]резорцинаренов. Показано, что присутствие в водном растворе ПАВ и ЦД приводит к увеличению интенсивности флуоресценции афлатоксинов В1 и G1. На примере АфВ1 показано, что наибольшая интенсивность сигнала флуоресценции раствора АфВ1 наблюдается в присутствии 2-гидроксипропил- $\beta$ -циклодекстрина. Наблюдаемые эффекты приводят к увеличению чувствительности флуориметрического определения АфВ1: предел обнаружения в воде составляет  $3.1 \cdot 10^{-8}$  М, и снижается в растворе ЦД до  $2.1 \cdot 10^{-9}$  М.

**В лаборатории молекулярного моделирования и спектроскопии ГЕОХИ РАН** предложен новый метод количественного анализа чистых веществ и смесей без использования образцов сравнения. Теоретически показано, что концентрации чистых веществ и компонентов смесей можно определить по отношению интенсивностей поглощенного возбуждающего излучения и возбужденной люминесценции. В предложенном методе используются теоретические оценки вероятностей оптических переходов. Измерение проводится лишь один раз. Метод

не требует построения градуировочных графиков. Подход вполне универсален при практической реализации и не требует создания сложной аппаратуры. Метод особенно выгоден при решении задач мониторинга объектов окружающей среды.

*На кафедре АХ Уральского ГУ совместно с лабораторией аналитической химии ИМЕТ УрО РАН* проведено исследование люминесцентных свойств N,N-ди(2-карбоксиэтил)-п-аниидина (**I**), N,N-ди(2-карбоксиэтил)-м-толуидина (**II**) и N-(2-карбамоилэтил)-о-аниидина (**III**) в кристаллическом состоянии. Установлено, что спектры люминесценции этих соединений в кристаллическом состоянии отличаются формой и относительной интенсивностью от спектров растворов. Кроме двух полос, соответствующих протонированной и депротонированной формам, в спектрах **I** и **II** наблюдается еще одна слабая длинноволновая полоса при возбуждении излучением с  $\lambda=330$  нм. Наибольшим изменениям при переходе из растворенного в кристаллическое состояние подвергается спектр флуоресценции **III** – интенсивная полоса, соответствующая протонированной форме, в кристаллическом состоянии исчезает, а полоса, соответствующая депротонированной форме, испытывает сдвиг в коротковолновую область. Подобный вид спектров может быть связан с природой заместителей, их числом и положением в молекуле реагента, влияющим на распределение электронной плотности в молекуле. Получены спектры поглощения, возбуждения и регистрации флуоресценции N,N-ди(2-карбоксиэтил)-п-аниидина (**I**) в растворителях различной природы. Установлено, что спектры флуоресценции **I** в неводных растворителях состоят из двух полос (предположительно первая, более коротковолновая, относится к локально-возбужденному состоянию, а малоинтенсивная вторая является полосой внутримолекулярного переноса заряда). При переходе к неводным растворам происходит синий сдвиг полос флуоресценции и повышение их интенсивности, в апротонных полярных растворителях интенсивность флуоресценции **I** выше, чем в протонодонорных. Влияние неводных растворителей на спектры поглощения **I** аналогично влиянию увеличения рН в водных растворах – появляется третья полоса поглощения. Построены зависимости положения максимума полос флуоресценции от ориентационной поляризуемости растворителя. Одной из причин, определяющих отличие характера полученных зависимостей для **I** от соответствующих

зависимостей для 4-N,N-диметиламинобензонитрила (типичного представителя веществ, обладающих двойной флуоресценцией), может быть различие природы и положения заместителей в бензольном кольце, влияющих на распределение электронной плотности в молекуле.

**Инфракрасная и КР-спектроскопия.** *На кафедре АХ Воронежского ГУ* выполнен безэталонный структурно-групповой анализ карбоксильных катионообменников в водородной и натриевой формах. Безэталонный структурно-групповой анализ составного повторяющегося звена ионообменной системы состоит из следующих этапов: 1) выявление структурных фрагментов составного повторяющегося звена, 2) построение математических эталонов ИК и ЯМР спектров функциональных групп репрезентативных фрагментов ионообменных систем для различных комбинаций их составных фрагментов, 3) сравнение ИК и ЯМР спектров математических эталонов с экспериментальными спектрами и выбор предполагаемых начальных структур составного повторяющегося звена, 4) оптимизация выбранных начальных структур составного повторяющегося звена ионообменника и расчет их ИК и ЯМР спектров методами квантовой химии. Установлены отличия предлагаемой методологии от методологии существующих экспертных систем, заключающиеся, во-первых, в том, что фрагменты составного повторяющегося звена ионообменника могут быть выявлены по его паспорту, во-вторых, в сокращении числа расчетных процедур путем выбора стартовых для оптимизации структур, соответствующих такому окружению функциональных групп ионообменника, которое правильно воспроизводит экспериментальный ИК спектр.

*В химическом отделении ГУЗ «Бюро судебно-медицинской экспертизы по Белгородской области», совместно с кафедрой фармацевтической химии Воронежской государственной медицинской академии* для целей судебно-химического и токсикологического анализа изучены ИК- и УФ-спектры продуктов гидролиза и последующего окисления бенсультапа (банкол).

*На кафедре фармацевтической химии Воронежской государственной медицинской академии совместно с Воронежской областной клинической офтальмологической больницей* изучены ИК-спектры слезной жидкости группы пациентов с различными формами кератита. Сопоставление их с ИК-спектрами

контрольной группы здоровых людей показало, что метод ИК-спектроскопии позволяет диагностировать этиологию заболевания и контролировать динамику лечения.

**В ИХФ РАН** продолжались исследования в области быстрой идентификации лекарственных средств методом ближней инфракрасной спектроскопии.

**В ИСАН** модифицированная ПЛС регрессия была использована для анализа БИК спектров различных дисперсионных систем, в которых участвует вода как диспергирующая среда.

**Радиоспектроскопические методы (ЯМР).** В *Иркутском ГУ* разработана методика определения количества дейтерия ( $^2\text{H}$ ) в семенах злаков, гороха и высушенных грибах при поглощении ими воды с пониженным содержанием  $^2\text{H}$  методом спектроскопии ЯМР, что позволило оценить зависимость всхожести семян от концентрации  $^2\text{H}$  в воде. Установлено, что «живые» объекты (семена, не потерявшие всхожести) поглощают сильнее протий, чем «убитые» (не способные к прорастанию); в «мёртвых» тканях в большей степени накапливается изотоп  $^2\text{H}$ . Изучены термодинамические условия формирования структуры воды для обнаружения изменения содержания дейтерия методом спектроскопии ЯМР на ядрах дейтерия. Установлена зависимость между структурными и изотопными характеристиками воды, а также концентрационная зависимость ядер  $^2\text{H}$  и релаксационных свойств воды в пределах от 30 до 100. Оценены градиенты концентрации дейтерия в процессе формирования ледяных образований и в толщине снежного покрова. Определено содержание кислорода  $^{17}\text{O}$  в водных объектах с различным содержанием дейтерия. Разработана методика определения хлористых солей в нефти с использованием спектров ЯМР  $\text{Cl}^{35}$ .

### **Лазерные методы**

**Термолинзовая спектрометрия.** На кафедре АХ МГУ продолжается работа по выявлению закономерностей фрагментации молекул органических и неорганических веществ, находящихся в конденсированной фазе, при действии на них лазерного излучения. Исследованы различные типы матриц, при помещении в которые ионизируемого вещества и последующем нанесении на подложку возможно реализовать режим прогнозируемой фрагментации. Показано, что



использование жидких матриц приводит к неудовлетворительным метрологическим характеристикам анализа. Более перспективными следует признать твердые матрицы. Исследовано влияние материала и морфологии подложки на процесс ионизации веществ различных классов. В качестве модельных образцов использовали кремниевые, графитовые и металлические подложки с различной морфологией поверхности. Наиболее перспективным материалом в отношении прогнозируемой фрагментации следует признать кремниевые подложки с выращенными на них вискерами.

*Совместно с ГЕОХИ РАН* исследовано влияние полиэтиленгликолей с молекулярной массой 2000 и 6000 на параметры чувствительности термолинзового (ТЛ) определения и показано, что уже при содержании полимера 10% наблюдается значимое (примерно на 70%) увеличение коэффициента чувствительности ТЛ измерений, а также снижение пределов обнаружения в полтора-два раза. Предложены условия экстракционно-ТЛ определения кобальта с нитрозо-Р-солью при помощи двухфазной водной системы на основе полиэтиленгликоля. Показано увеличение на полтора порядка чувствительности определения кобальта по сравнению со спектрофотометрическим его определением в тех же условиях. *Совместно с МОПИ* найдены условия ТЛ определения алюминия с помощью 3-сульфо-5-нитро-4'-диэтиламино-2-2'-дигидроксиазобензола и бора с помощью бериллона III в водных растворах, при этом пределы обнаружения составили 500 и 300 пг/мл, соответственно. Показано, что ТЛ определение бора в водно-этиленгликольных смесях позволяет добиться пределов обнаружения 100 пг/мл.

***В лаборатории химических сенсоров и определения газообразующих примесей ГЕОХИ РАН*** предложен новый метод термолинзовой (ТЛ) спектроскопии – электроиндуцированная ТЛ спектроскопия. Метод основан на генерации ТЛ эффекта за счет создания высокой локальной плотности тока в малом объеме жидкости. Действие сфокусированного излучения индуцирующего лазера заменяется аналогичным действием электрического тока, формирующего в определенном месте жидкости термолинзу за счет создания высокой локальной плотности тока в малом объеме жидкости. Рассмотрены основные закономерности этого способа генерации сигнала, выведено выражение, связывающее регистрируемый сигнал (относительное изменение интенсивности зондирующего

излучения на детекторе) и концентрацию электролита. Предложена ячейка для электроиндуцированного ТЛ детектирования. Определена зависимость ТЛ сигнала от приложенного напряжения и концентрации исследованного электролита для модельного электролита NaCl и определены характеристики чувствительности, которые согласуются с теоретическими оценками. Создан экспериментальный стенд и показана принципиальная возможность определения ионов металлов в воде.

## Масс-спектрометрия

*На кафедре ОХ химфака МГУ* продолжены работы по установлению первичной последовательности ранее неизвестных пептидов исключительно с помощью масс-спектрометрии. Разработанный в лаборатории органического анализа подход позволяет устанавливать аминокислотную последовательность всех компонентов в смеси из нескольких десятков природных пептидов. Компоненты могут иметь длину до 50 звеньев, содержать дисульфидные мосты, иметь в составе изобарные и изомерные аминокислоты. Для надежной идентификации достаточно фемтомольных количеств. Это значительно превосходит возможности метода деградации по Эдману, когда необходимо иметь пикомоли индивидуальных пептидов, а их длина не должна превышать 25-30 звеньев. Сущность разработанного алгоритма масс-спектрометрического *de novo* секвенирования заключается в объединении двух методов активации фрагментации пептидных связей (активации соударениями и при захвате электрона, ДАС и ДЭЗ) с простыми химическими модификациями, повышающими эффективность фрагментации пептидных связей. В частности, *de novo* секвенирование компонентов в секретах ранидных лягушек, в которых присутствует большое количество дисульфидсодержащих пептидов, предполагает проведение трехступенчатого эксперимента: 1) анализ с помощью LC-MS исходного секрета; 2) анализ с помощью LC-MS секрета после проведения процедуры восстановления SS-связей дитиотриэтолом с последующим карбоксамидометилированием; 3) анализ с помощью LC-MS секрета после окисления SS связей надмуравьиной кислотой. Использование масс-спектрометра высокого разрешения и съемка в каждой точке хроматограммы двух спектров (ДАС и ДЭЗ) увеличивает количество получаемой

структурной информации. Использование двух процедур разрыва SS-связей в C-терминальном кольце дисульфидсодержащих пептидов позволяет значительно повысить надежность масс-спектрометрического *de novo* секвенирования длинных пептидов без их трипсинолиза. Предложенный подход является пионерским в мировой науке, поскольку позволяет проводить прямой анализ сложных смесей природных пептидов исключительно масс-спектрометрически. Быстрота, надежность и информативность метода делает его реальной основой для установления аминокислотной последовательности природных пептидов любых типов. Метод отработан на кожных секретах лягушек. Подробно исследованы секреты спинных желез амфибий, населяющих территорию бывшего СССР. Биоактивные пептиды составляют основную часть этих секретов. Широкий спектр проявляемых ими активностей (антибактериальная, противовирусная, спазмолитическая, противоопухолевая, фунгицидная) делает их объектами постоянных исследований многих научных центров. Помимо структурных исследований предложенный подход позволяет проводить таксономические исследования, поскольку выявляемый пептидный профиль дает возможность легко различать не только родственные виды, но и популяции земноводных.

На сегодняшний день микробиологическая очистка сточных вод промышленных предприятий от алкилпиридинов является наиболее эффективной. Масс-спектрометрия оказалась оптимальным методом исследования активности нового штамма микроорганизмов из рода *Arthrobacter*, который метаболизирует алкилпиридины. За 24 часа штамм полностью переводит метилпиридины и диметилпиридины, присутствующие в воде в количестве до 3 г/л. ГХ-МС позволяет проследить динамику изменения всех органических метаболитов исходных соединений, понять путь катаболизма. Метод МАЛДИ позволил получить пептидный профиль штамма, сравнить его с аналогичными профилями 11 родственных штаммов рода *Arthrobacter* из Всероссийской коллекции, провести внутривидовое деление на близкие группы. В дальнейшем планируется установить ферменты, отвечающие за катаболизм пиридинов и провести их секвенирование.

Разработаны и аттестованы в системе Ростехрегулирования 11 новых методик определения химических соединений в объектах окружающей среды методами ГХ-МС и ЖХ-МС.

Развивается новое направление, связанное с качественным и количественным определением фосфорилированных белков. Масс-спектрометрия использована в качестве метода доказательства работоспособности предложенных подходов для селективного выделения фосфопротеинов и фосфопептидов и установления степени фосфорилирования. Синтезирована новая аффинная хроматографическая фаза для выделения фосфопептидов из сложных смесей. Процесс выделения быстр, селективен и дешев. Фаза успешно зарекомендовала себя в анализе реальных биологических образцов. Предложенный подход анализа фосфопротеома оказался более успешным по сравнению с имеющимися коммерческими аналогами. Наряду с селективным выделением фосфопротеинов создан метод количественной оценки степени фосфорилирования.

*В ИБХФ им Н.М.Эмануэля* разрабатываются масс-спектрометрические методы для определения липидов для применения в медицине в целях мониторинга динамики лечения и поиска эффективных лекарственных средств. Перспективность использования методов заключается в возможности одновременного определения соединений различных классов. Разработан метод одновременного определения ряда простагландинов и полиненасыщенных жирных кислот, а также нового антиаритмического препарата ОФ-7976 в биологических жидкостях; показано влияние бычьего сывороточного альбумина на скорость деградации простагландина E2; продемонстрировано влияние нейропротекторов (ривастигмин и мемантин), а также провоспалительного цитокина ФНО- $\alpha$  и нейропротектора димебона на состав индивидуальных липидов разных видов в плазме крови пациентов с болезнью Альцгеймера. Метод успешно применен при клинических исследованиях динамики протекания и лечения болезни Альцгеймера.

*ИГХ СО РАН.* Разработана система оптимального выбора аналитических изотопов с минимальными спектральными помехами при определении РЗЭ в образцах природных сред на ИСП-МС приборе высокого разрешения *ELEMENT 2* с помощью таких характеристик, как:

- требуемое масс-разрешение (M/ $\Delta$ M), позволяющее разделять контуры сигналов аналитических изотопов от налагающихся изобарных и полиатомных ионов, образующихся в индуктивно-связанной аргоновой плазме;

- величины кажущихся концентраций аналитов ( $C_{\text{apparent}}$ ), которые имеют место в результате наложений ионов мешающих компонентов;
- погрешность  $\delta_A(\%) = 100 \times (C_{\text{apparent}}) / C_{\text{аналита}}$ . Величины  $\delta_A(\%)$  оценены для изотопов редкоземельных элементов применительно к ИСП-МС анализу горных пород.

Составлены таблицы рекомендованных аналитических изотопов и необходимых режимов разрешений для ИСП-МС на приборе при определении элементов от лития до урана в природных средах.

Получены дополнительные ИСП-МС данные для стандартных образцов различного состава, разработанных и разрабатываемых в ИГХ СО РАН: СТ-2А, СГД-2А, СКД-1, СДУ-1, ЛБ-1, ЭК-1, БОк-2, Тр-1, ССВ-1, ССЛ-1, СЧС-1, СЛг-1, СГ-1А, СГ-4, СГ-3, ГБПг-1, БИЛ-1 и БИЛ-2, позволяющие уточнить установленные характеристики содержаний по редким элементам и расширить круг аттестованных элементов.

*На кафедре АХ химфака МГУ* продолжались исследования, направленные на поиск диагностических критериев и элементов-маркеров при анализе биологических жидкостей методом ИСП-МС (совместно с кафедрой детских болезней №2 Российского государственного медицинского университета и Центром гравитационной хирургии крови и гемодиализа). Выполнен цикл анализов образцов мочи и крови грудных детей с тяжёлыми урологическими патологиями. Разработана методика отбора, хранения, предварительной пробоподготовки и анализа проб мочи. Выявлены случаи значительного отклонения содержания ряда элементов в моче от средних для исследованной группы пациентов. Опробованы различные методы проподготовки образцов крови пациентов с урологической патологией. Проблемой является малый объём пробы, который может быть взят для анализа (< 0.5 мл). При использовании микроволнового разложения минимальное разбавление пробы составляло ~ 1:200. Такое разбавление приводит к соответствующему повышению пределов обнаружения, а следовательно, к невозможности определять многие важные элементы (As, Cd, Bi, Li, Co). Начата разработка методики определения платиновых металлов в рудах и породах, включающей стадии сорбционного концентрирования, элюирования и определения методом ИСП-МС.

*В лаборатории прецизионного приборостроения ГЕОХИ РАН совместно с ИОФ РАН* развивается новый метод масс-спектрометрического анализа, основанный на использовании лазерно-индуцированной десорбции-ионизации с наноструктурированных поверхностей (метод **SALDI**). Изучены основные факторы, определяющие эффективность образования отрицательных ионов при воздействии на поверхность импульсного лазерного излучения с длиной волны 355 нм. В качестве эмиттера ионов исследованы поверхности кремния, диоксида титана и графитовых материалов с наноразмерной поверхностной структурой. Показано, что ионизация на наноструктурах кремния и  $\text{TiO}_2$  осуществляется преимущественно путем реакции переноса протона с образованием депротонированных молекулярных ионов определяемых соединений. При использовании графитовых наноструктур для соединений с относительно высокой величиной сродства к электрону наблюдалась также эффективная ионизация путем электронного захвата. Определены основные аналитические параметры метода SALDI в отрицательном ионизационном режиме. В качестве определяемых исследованы органические и биоорганические соединения, не ионизирующиеся в положительном ионизационном режиме, в частности, ароматические карбоновые кислоты, ароматические и гетероциклические нитросоединения, а также некоторые аминокислоты. Найдено, что при использовании хроматографического ввода пробы предел обнаружения большинства из этих соединений соединений лежит в диапазоне 0.5-20 нг/мл.

*На кафедре АХ СПбГУ* завершена разработка времяпролетного масс-спектрометра с ионизацией твердотельных проб в импульсном тлеющем разряде в комбинированном полом катоде Люмас-30. На этом приборе проведены исследования временной дискриминации газовых и кластерных компонентов в послесвечении для их эффективного подавления, что позволило существенно улучшить аналитические параметры спектрометра. При использовании газовой смеси, содержащей аргон и небольшую добавку (0,3%) водорода, удается значительно снизить интенсивности мешающих газовых компонентов, а также оксидов и гидроксидов.

*В Институте энергетических проблем химической физики РАН* завершена разработка малогабаритного гибридного масс-спектрометра ионного

циклотронного резонанса на постоянном магните с атмосферными источниками ионизации электроспрей и МАЛДИ. Конструкция постоянного магнита основана на технологии реверсивного магнитного поля (RMF), что позволяет создавать продольные магнитные поля 1-1.5 Тесла и однородностью  $5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  в центральном объеме  $1 \text{ см}^3$ . Вакуумная система состоит из пяти ступеней дифференциальной откачки с предельным вакуумом в области масс-анализатора ионного циклостронного резонанса порядка  $2 \times 10^{-9}$  Торр. Предварительное накопление, изоляция и фрагментация ионов осуществляются в линейной радиочастотной квадрупольной ионной ловушке, расположенной в третьей ступени дифференциальной откачки. Работа масс-спектрометра полностью автоматизирована с использованием цифро-аналоговых электронных блоков единого стандарта PXI. Масс-спектрометр позволяет получать разрешающую способность порядка 80000 при измерении масс-спектров ионов легких масс, полученных в режиме электронной ионизации, до 30000 для многозарядных ионов пептидов, и точность измерения масс пептидов в диапазоне отношений массы к заряду  $m/z$  300-1200 в диапазоне 5-10 ppm.

### **Методы локального анализа и анализа поверхности**

*На кафедре АХ МГУ* методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследован процесс восстановления оксидов  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$  на поверхности при облучении ионами  $\text{Ar}^+$  и  $\text{O}_2^+$  с энергией 3 кэВ в условиях высокого вакуума. Обнаружено, что в поверхностных слоях оксидов в результате преимущественного распыления кислорода при бомбардировке ионами  $\text{Ar}^+$  образуются низшие и промежуточные оксиды и неокисленные металлы. Бомбардировка ионами  $\text{O}_2^+$  приводит к образованию главным образом промежуточных оксидов при незначительном содержании низших. Процесс ионно-лучевого восстановления оксидов на поверхности существенно зависит от типа иона, дозы облучения и энергии связи металл-кислород в оксидах.

Определены условия и причины формирования микроигл и столбчатых структур на поверхности кремния в процессе глубокого анизотропного травления в плазме  $\text{SF}_6/\text{C}_4\text{F}_8$  в двухстадийном циклическом режиме. Возникновение микроструктур ускоряется с увеличением толщины фторуглеродной пленки,

образующейся на поверхности кремния на стадии пассивации в плазме  $C_4F_8$ , и с увеличением скорости ее травления в плазме  $SF_6$ . Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что при таких условиях на поверхности кремния усиливается образование углеродных остатков травления фторуглеродной пленки. Накапливаясь на поверхности в циклическом процессе, они как микромаскирующее покрытие являются причиной образования микроигл и столбчатых структур.

*На кафедре АХ Воронежского ГУ* предложен метод измерения *in situ* концентрационных полей многокомпонентных растворов, использующий многочастотную лазерную интерферометрию и позволяющий проводить измерения индивидуальных концентрационных профилей компонентов и температур. При обосновании применимости метода были определены области линейности и аддитивности вкладов различных компонентов в общую величину смещения интерференционных полос. Оценены величины измерительных погрешностей, выявлены пути взаимосогласования параметров проведения эксперимента для минимизации и устранения их причин. Линейная и поверхностная геометрические разрешающая способности метода составляли  $(1-5)10^{-6}$  м и  $10^4-10^5$  соответственно. Методом сканирующей силовой микроскопии исследована морфология поверхности синтезированных полимерных пленок с молекулярными отпечатками аминокислот в режимах *tapping-mode*. Показано, что поверхности пленок, сорбированных на электродах пьезокварцевых резонаторов, неоднородны. В результате сканирования поверхностей пленок в режиме пьезоэлектрического отклика установлено наличие заряженных участков в полимерах.

*В лаборатории химического анализа ИОНХ РАН* проведены исследования влияния статического заряда, возникающего при электронно-зондовом рентгеноспектральном анализе диэлектриков без проводящего покрытия, на метрологические характеристики и форму регистрируемого рентгеновского спектра. Показано, что форма спектра тормозного рентгеновского облучения обусловлена не только изменением энергии возбуждающих электронов из-за действия поля заряда, но и торможением в веществе пробы и элементах камеры микроанализатора потока третичных электронов. Этот механизм лежит в основе двух важнейших эффектов: формирования коротковолновой границы



тормозного спектра и делокализации возбуждения. Показано, что из-за влияния третичных электронов положение коротковолновой границы не соответствует потенциалу поверхности. Эффект делокализации может достигать нескольких миллиметров.

## **Ядерно-физические методы анализа**

***В лаборатории радиохимических и электрохимических методов ГЕОХИ РАН*** с помощью ионной имплантации экспериментально исследована радиационно-стимулированная миграция основных элементов, таких как железо и марганец, в природных и модельных кристаллах оливина, пироксена и кварца в интервале температур 100-573 К, т.е. при условиях, приближенных к условиям облучения вещества в космическом пространстве. Стимулирующее миграцию радиационное воздействие осуществлялось посредством облучения ускоренными протонами. Исследование перераспределения атомов железа и марганца по глубине образцов проведено методом масс-спектрометрии вторичных ионов. Образование радиационных дефектов изучено методом ИК спектроскопии. Высказано предположение об образовании на поверхности кварца слоя  $Mn_2SiO_4$ , который в зависимости от условий отжига меняет фазу от оливина (альфа) до шпинели (гамма). Показано, что ионная имплантация вызывает образование значительного количества дефектов, которые сказываются на симметричных колебаниях  $[SiO_4]_4$ -тетраэдра. Оценен коэффициент диффузии железа при отжиге кварца на воздухе при 900°C. Установлено, что эффективность перераспределения атомов железа между поверхностными и объемными стоками (неоднородности в виде микрокристаллических включений) зависит от температуры кварца и интенсивности радиационно-стимулирующего воздействия. Результаты являются основой для развития кинетической модели физико-химических процессов в приповерхностной области ряда космических объектов.

***На кафедре аналитической химии СПбГУ*** разработана методика проведения количественного анализа с помощью мёссбауэровской спектроскопии. Методика включает введение в анализируемый образец стандартных добавок с определенной величиной фактора резонансного поглощения. Программа для обработки мёссбауэровских спектров позволяет устранить искажения формы линий

спектра из-за эффектов насыщения, неучет которых может привести к большим погрешностям при количественном анализе. Методика проверена при анализе образцов железосодержащих руд.

### Кинетические методы анализа

На кафедре АХ МГУ изучено окисление 1,2,4-триацетоксибензола (пирогаллола А) и 3,3',5,5'-тетраметилбензидина (ТМБ) кислородом воздуха при облучении видимым светом в присутствии *трис*-(2,2'-бипиридилата) рутения(II) ( $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ ) в качестве фотосенсибилизатора. Фотоокисление пирогаллола А селективно ингибирует бензоат-ион при pH 9–11. На скорость реакции не влияют другие карбоновые кислоты, влияют короткоцепочечные алифатические амины и ионы переходных металлов. Разработана методика полуколичественного определения бензоата на бумажной хроматограмме. Изучено окисление 2,2'-азино-бис(3-этил-бензтиазолин-6-сульфокислоты) (АБТС) периодатом, в том числе – в фотохимическом варианте, в присутствии  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  в качестве фотосенсибилизатора. Обнаружено ингибирующее действие  $\text{Cd}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ , L-цистеина, кверцетина и ускоряющее действие  $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{ДМГ})_2$  (ДМГ – диметилглиоксимат) и диэтиламина на скорость реакции АБТС – периодат.

На кафедре ОНХ Саратовского ГУ продолжены исследования реакций окисления производных дифениламина (ДФА) в присутствии платиновых металлов. Исследованы электронные спектры поглощения родия в растворах минеральных кислот (серной, азотной, хлорной, хлороводородной); по спектральным характеристикам определены формы металла и соотношение этих форм в различных кислотах. Проведено сравнение каталитической активности различных форм родия в реакции окисления N-метилдифениламин-4-сульфокислоты (МДФАСК) периодат-ионами в слабокислой среде. Наибольшей каталитической активностью обладают сульфатные соединения родия, образующиеся при термообработке в концентрированной серной кислоте. Высокая каталитическая активность родия в реакции окисления МДФАСК отмечается также для растворов комплексов родия, полученных с использованием азотной и хлорной кислоты.

## Биохимические и биологические методы анализа

В Казанском ГУ разработано семейство электрохимических ДНК-сенсоров (аптасенсоров) для селективного определения белков (тромбина, аутоиммунных антител к ДНК) на электродах, модифицированных полимерными и мономерными формами фенотиозиновых красителей, на гладких и модифицированных углеродными нанотрубками золотых и стеклоуглеродных электродах (СУ). Показано, что в случае аптасенсоров наиболее высокая чувствительность определения тромбина достигается при электростатической адсорбции мономеров фенотиозиновых красителей поверх золотого или СУ электрода. Модификация поверхности многостенными углеродными нанотрубками увеличивает чувствительность определения за счет повышения поверхностной концентрации медиатора и прочности его удерживания в поверхностном слое. При этом достигаются пределы обнаружения до 0.5 нМ при интервале определяемых концентраций 1 нМ – 1 мкМ, что превосходит характеристики определения, полученные при использовании авидин-биотинового связывания аптамера в поверхностном слое. Разработаны методики импедиметрического, амперометрического и потенциометрического определения тромбина и аутоиммунных антител к ДНК в сыворотке крови.

Проведено исследование условий получения электрополимеризованных матриц, предназначенных для иммобилизации биологических компонентов и генерирования аналитического сигнала в составе биосенсоров. Изучены условия полимеризации метиленового синего и метиленового зеленого в присутствии нативной ДНК на электродах, модифицированных многостенными углеродными нанотрубками и нафионом в зависимости от состава электролита и способа модификации электрода. Установлена возможность варьирования проницаемости и заряда полимерного покрытия путем обработки поверхностного слоя после электрополимеризации денатурирующим реагентом (удаление ДНК) или ПАВ (удаление мономерной формы фенотиозинов). Показано, что такая обработка позволяет направленно менять характеристики проницаемости покрытия для частиц разного заряда и размера, а также увеличивает сорбционную активность слоя в отношении биологических компонентов. Это может быть использовано для селективного разделения определяемых веществ (эффект молекулярных

отпечатков) или адсорбционного удерживания биологических компонентов биосенсоров. Установлены количественные характеристики переноса заряда через покрытия разного состава.

Разработаны новые амперометрические иммуноферментные сенсоры для экспрессного определения аллергенов грибов *Alternaria alternata* и *Cladposporium herbarum*. Определение основано на сочетании иммунных и биокаталитических взаимодействий с амперометрическим детектированием. Основа иммуносенсоров - платиновые и графитовые печатные электроды. Оценена степень влияния различных грибковых аллергенов на определение целевых антигенов. Предлагаемые сенсоры апробированы для контроля различных объектов (воздух, пыль, почва, строительные материалы, бумага, продукты питания).

При изучении аналитических возможностей амперометрических биосенсоров, основанных на использовании моноаминоксидазы, установлено, что помимо традиционных антидепрессантов на активность фермента влияют соединения нитрофуранового ряда (фурадонин, фурагин, фуразолидон), которые используются как лекарственные препараты общеклеточного спектра действия. Ингибирование моноаминоксидазы этими соединениями осуществляется по бесконкурентному механизму. Показана возможность определения лекарственных препаратов, содержащих фуразолидон, в области концентраций  $1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-4}$  М; фурадонин –  $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-5}$  М, фурагин –  $1 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-5}$  М. Разработана методика определения лекарственных соединений нитрофуранового ряда в моче и фармацевтических препаратах с  $S_r$  0,09 – 0,18.

**На кафедре АХ МГУ** с использованием двух коммерческих высокоактивных и стабильных растительных пероксидаз — из корней хрена и шелухи сои — продолжена разработка подходов к повышению чувствительности и селективности определения плохо и средне окисляемых, а также ограниченно растворимых в воде субстратов этих ферментов на примерах катехоламинов и фенольных соединений. В результате сравнительного изучения кинетики окисления катехоламинов, в частности допамина, пероксидом водорода, катализируемого пероксидазами из корней хрена и шелухи сои, показано, что эффективность катализа выше в случае пероксидазы хрена. Разработана простая и экспрессная методика определения допамина в интервале его концентраций 5–100 мкМ в присутствии обеих

пероксидаз с  $s_r = 0,08$  (при 5 мкМ,  $n=5$ ). На основе выявленного в присутствии пероксидазы хрена эффекта субстрат-субстратной активации для пар *о*-фенилендиамин–допамин и допамин–*L*-тироксин разработаны методики определения допамина в интервалах его концентраций 1 – 100 и 0,5 – 200 мкМ соответственно.

Изучена возможность использования пероксидаз хрена и сои в водно-органических средах и в присутствии ионных жидкостей (ИЖ) для определения гваякола как модельного ограниченно растворимого в воде субстрата этих ферментов. Расчет кинетических параметров окисления гваякола *трет*-бутилгидропероксидом, катализируемого пероксидазами в среде вода-ДМСО и вода-ацетонитрил, показал, что наибольшую каталитическую активность и субстратную специфичность в водно-органических средах проявляет пероксидаза сои. Эффективный катализ пероксидазами окисления гваякола *трет*-бутилгидропероксидом обеспечивают смешивающиеся с водой ИЖ – тетрафторбораты 1-бутил-3-метилимидазолия ([BMIm][BF<sub>4</sub>]) и N-бутил-4-метилпиридиния ([BMPy][BF<sub>4</sub>]) при их содержании 80 и 60 об.% соответственно. Скорость ферментативной реакции существенно зависит от источника фермента, природы катиона ИЖ и буферного водного раствора. Более активным и специфичным ферментом по отношению к гваяколу в присутствии ИЖ является пероксидаза сои. В смешанных средах с малым содержанием воды (~ 20 об.%) высокая эффективность катализа обеими пероксидазами реакции окисления гваякола *трет*-бутилгидропероксидом наблюдается только в присутствии [BMIm][BF<sub>4</sub>]. С использованием пероксидазы сои разработаны методики определения гваякола в среде вода-ДМСО и вода-ацетонитрил в присутствии 80 об.% [BMIm][BF<sub>4</sub>] и 60 об.% [BMPy][BF<sub>4</sub>] с  $c_n$  0,1 и 0,05 мМ соответственно. Методики применены для анализа стоматологического препарата «Гваяфен №3».

Перспективы аналитического применения полиэлектролитного комплекса {пероксидаза–хитозан}, обладающего, как было показано ранее, более высокой стабильностью и каталитической активностью, чем нативная пероксидаза хрена, продемонстрированы на примере созданных на его основе оптического и электрохимического сенсоров для определения фенольных соединений. Показана возможность определения гидрохинона в диапазоне 15 – 520 мкМ с помощью

электрохимического сенсора на основе планарных электродов, модифицированных комплексом {пероксидаза–хитозан}. Предложен оптический сенсор, который позволяет определять гидрохинон в диапазоне 15 – 130 мкМ с регистрацией аналитического сигнала при 345 нм, а также может быть использован для определения гидрохинона по цветовой шкале с визуальной регистрацией окраски. Аналитические возможности сенсоров продемонстрированы на примере определения гидрохинона, гваякола, крезолов, кверцетина.

Для создания биосенсора для определения лактата применены два новых подхода. Для создания ферментсодержащей мембраны применен способ иммобилизации фермента из водно-органических сред с высоким содержанием органического растворителя. Этот метод позволяет добиться высокой активности и стабильности ферментсодержащих мембран. В качестве трансдьюсера использован наиболее эффективный электрокатализатор восстановления пероксида водорода – берлинская лазурь. Последний превосходит платину по активности более чем на три порядка. На те же три порядка берлинская лазурь более селективна в реакции восстановления  $H_2O_2$  в присутствии кислорода, будучи на три порядка дешевле и платины, и биологических катализаторов (ферментов). Аналитические характеристики биосенсора, такие как чувствительность и селективность определения, диапазон определяемых концентраций, быстрота анализа, стабильность, – выше, а стоимость – ниже в сотни раз, чем у известных аналогов. Совместно с Всероссийским НИИ физической культуры и спорта разработан метод биосенсорного определения лактата в поте для неинвазивного контроля тренировок. В пищевой промышленности лактат, являясь продуктом молочнокислого брожения, может служить индикатором натуральности соответствующих продуктов. Во всех образцах натурального кваса концентрация лактата составляла порядка 6–10 мМ.

*На кафедре химической энзимологии МГУ совместно с ООО «Люмтек»* продолжена разработка высокочувствительных биолюминесцентных тестеров нового поколения для экспресс-контроля микробных загрязнений в медицине, сельском хозяйстве, различных отраслях промышленности. Разработан люминометр ЛЮМ–1 – портативный прибор для измерения хеми- и биолюминесценции, и наборы высокоактивных и стабильных реактивов для

анализа различных объектов (молоко, мясо, водные растворы, поверхности и др.). С помощью наборов фирмы «Люмтек» и люминометра ЛЮМ-1 стало возможным за 10-20 мин определять микробные загрязнения с пределом обнаружения  $10^3$  клеток/мл.

Оптимизирован биолюминесцентный метод определения антибиотико-чувствительности клинических штаммов микроорганизмов, основанный на сравнении содержания внутриклеточного АТФ, определяемого биолюминесцентным методом с помощью люминометра ЛЮМ-1, в параллельных пробах суспензии микроорганизмов после их 5-часового роста в присутствии и в отсутствие антибиотиков. Результаты оценки антибиотикочувствительности возбудителя, полученные биолюминесцентным методом и применяемыми в настоящее время микробиологическими методами, хорошо совпали, однако микробиологические методы более длительны (от 24 до 36 и более часов) и экологически небезопасны. Проведены успешные предклинические и клинические испытания биолюминесцентного метода в Российском онкологическом научном центре им. Н.Н. Блохина, Московском областном научно-исследовательском клиническом институте им. М.Ф.Владимирского, Главном военном клиническом госпитале им. Н.Н.Бурденко, НИИ Трансплантологии и искусственных органов Росмедтехнологий, Институте хирургии им. А.В.Вишневского.

Разработана методика определения пероксидазной активности в отношении субстратов, продукты окисления которых нерастворимы или малорастворимы в реакционной среде. Показано, что введением водорастворимого сульфополистирола в реакционную среду, содержащую анилин и пероксид водорода, удастся перевести нерастворимый полианилин в высокодисперсное состояние, что предотвращает образование налета на стенках кюветы в ходе анализа. Добавление в реакционную среду сульфополистирола повышает чувствительность определения пероксидазы хрена. Совместно с *International Graduate School of Zittau (Германия)* оптимизированы условия проведения реакции окисления люминола пероксидом водорода в присутствии пероксигеназы гриба *Agrocybe aegerita*. Показано, что значение рН (8,8), при котором грибная пероксигеназа продуцирует максимальный сигнал хемилюминесценции, близко к рН-оптимуму пероксидазы хрена. Введение в субстратную смесь пероксигеназы *A.*

*aegerita* усилителя (*n*-иодофенола), так же, как и в случае пероксидаз сои, пальмы и батата, практически не влияет на величину хемилюминесцентного сигнала. Предел обнаружения фермента по реакции окисления люминола пероксидом водорода составил 0,8 пМ. Совместно с *Институтом биохимии им. А.Н. Баха РАН* разработана методика ИФА с хемилюминесцентной детекцией для определения сульфаметоксипирадазина. Анализ проводился с использованием пероксидаз хрена и сои. Продемонстрированы некоторые преимущества применения пероксидазы сои в ИФА с хемилюминесцентной детекцией. Совместно с *Всероссийским государственным Центром качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов* разработана методика ИФА для определения гексаэстрола в мясных продуктах .

Совместно с *Липецким ГТУ* получены иммунореагенты, разработаны методики определения экотоксикантов (мадурамицина, хлорфеноксикислот, сульфаметазина, алахлора) методом поляризационного флуоресцентного анализа. Разработаны методики определения 4-аминофенола и хлорацетанилидных гербицидов с помощью пьезокварцевых иммуносенсоров. Совместно с *университетом г. Гент (Бельгия)* и *Саратовским ГУ* разработаны методики определения охратоксина и бензопирена с помощью иммуносорбционных гель-колонок. Совместно с *Генсанским национальным университетом г. Джинджу (Корея)* разработаны методики ИФА определения токсикантов (зеараленон и *Listeria monocytogenes*) в пищевых продуктах, а также иммунохроматографический тест-метод на полосках. Совместно с *Университетом г. Болонья (Италия)* разработана методика ИФА с хемилюминесцентной регистрацией для определения пестицида тирам в пчелах с целью экологического мониторинга.

**В *Институте биохимии им. А.Н. Баха РАН*** предложена иммунохроматографическая тест-система для определения стрептомицина в молоке. Определена необходимая комплектация тест-системы, включающая характеристики коллоидного золота с иммобилизованными специфическими антителами, конъюгатов производных антибиотиков с белковыми носителями, антивидовых антител. Разработаны методики изготовления тест-систем и проведения анализа, обеспечивающие возможность контроля стрептомицина в соответствии с установленным предельно допустимым содержанием – 500 нг/мл.



Длительность анализа составляет 10 мин. Совместно с ООО «Фармаблок» проведены испытания тест-систем во Всероссийском НИИ молочной промышленности.

Предложен новый принцип экспрессного определения специфических антител к возбудителю заболевания в сыворотке крови, основанный на формировании в мембранных системах комплексов антиген – антитело – конъюгат антигена с коллоидным золотом; оценена его эффективность для серодиагностики туберкулеза.

Получены новые иммунореагенты на основе моноклональных антител, обеспечивающие высокочувствительное определение растительных вирусов (вируса шарки сливы, вируса Х картофеля), психоактивных веществ (кокаина и его производных). Изготовлены и направлены на испытания экспериментальные образцы иммуноферментных тест-систем для определения кокаина.

*В Институте физиологически активных веществ РАН совместно с лабораторией экобиокатализа МГУ разрабатывается мультимодальная биосенсорная система для одновременного определения сериновых гидролаз крови – ацетилхолинэстеразы (АХЭ), бутирилхолинэстеразы (БХЭ), карбоксилэстеразы (КЭ) и нейротоксичной эстеразы (НТЭ) и дифференциальной диагностики отставленных полинейропатий. С использованием биэлектродной сенсорной системы для определения холина и фенола проведена дискриминация смесей двух ферментов (АХЭ и БХЭ) по начальным скоростям ферментативных реакций при использовании нескольких субстратов. Показано, что использование амперометрического двухэлектродного сенсора позволяет с высокой точностью определять АХЭ и БХЭ в смеси (относительная погрешность определения концентраций составила 5%). Исследованы возможности анализа тройных смесей АХЭ/БХЭ/КЭ с использованием той же биэлектродной сенсорной системы. По предварительным результатам, относительная погрешность определения концентраций АХЭ, БХЭ и КЭ при этом составила 13, 11 и 19%, соответственно. Показана применимость сенсорной системы для работы с разбавленными образцами крови. Для валидации сенсорных измерений спектрофотометрически получены статистически значимые данные по активности АХЭ, БХЭ и КЭ в цельной крови и плазме крыс и человека.*

Эффективность сериновых гидролаз как биомаркеров воздействия на организм фосфорорганических соединений в значительной степени определяется «эстеразным профилем» самих соединений – эффективностью их взаимодействия с АХЭ, НТЭ, БХЭ и КЭ. В связи с этим в опытах *in vitro* был охарактеризован эстеразный профиль фосфорилированных 1-гидроперфторизопропанолов. Определены бимолекулярные константы ингибирования, характеризующие взаимодействие соединений с ферментами-мишенями (АХЭ, НТЭ) и неспецифическими эстеразами-скэвенджерами (БХЭ, КЭ), проведен количественный анализ связи структура-активность и структура-селективность, что позволило выбрать соединения с различным эстеразным профилем (этильное и бутильное производные) для исследования на животных и валидации биосенсорных измерений.

**В Липецком ГТУ** разработан общий подход к конкурентному определению пестицидов (ацетохлор, алахлор, бутахлор, алдрин, имидаклоприд, изопротурон) с помощью пьезокварцевого иммуносенсора. Оценена специфичность поли- и моноклональных антител к определяемым пестицидам, их структурным аналогам и продуктам деградации. Показана возможность применения моноклональных антител для группового определения циклодиеновых инсектицидов и поликлональных – для высокоспецифичного определения индивидуальных пестицидов в сложных по составу матрицах. Изучены возможности применения гомогенного и гетерогенного иммунохимических методов анализа и разработан комплекс методик определения ряда хлорорганических пестицидов в объектах окружающей среды и пищевых продуктах на уровне 0,002 – 20 нг/мл. Установлено влияние состава рецепторных покрытий пьезокварцевых иммуносенсоров на величину аналитического сигнала сенсоров, предназначенных для определения пестицидов. Разработана методика получения покрытий сенсоров на основе карбоксильных производных определяемых соединений под действием УФ-излучения.

Исследованы возможности усиления аналитического сигнала пьезокварцевого иммуносенсора путем применения вторичных антител, золотых и полимерных наночастиц. Выявлено существенное снижение предела обнаружения антител к ДНК в сыворотке крови больных аутоиммунными заболеваниями при применении

золотых наночастиц. Исследованы условия синтеза золотых наночастиц различного размера и их функционализации.

Изучено влияние природы и концентрации органического растворителя на эффективность аффинных взаимодействий на поверхности пьезокварцевого иммуносенсора. Показана возможность предварительного концентрирования алдрина методом жидкостной экстракции диметилформамидом в присутствии высаливателя с последующим анализом непосредственно органического концентрата. Обоснованы условия и разработана высокочувствительная и селективная методика определения алдрина в винах с применением вторичных антител в сэндвич-формате. Отмечено повышение чувствительности и селективности определения алдрина по сравнению с определением в конкурентном режиме (предел обнаружения снижается с 20 до 9 нг/мл).

***В Саратовском Институте биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН*** показана возможность использования электрооптического (ЭО) анализа клеточных суспензий для оценки взаимодействия антител с поверхностными эпитопами микробных клеток на примере *A. brasilense* Sp7. Изучено изменение ЭО характеристик суспензии клеток *A. brasilense* Sp245 при взаимодействии с моноспецифическими антителами на соматический антиген *A. brasilense* Sp245 и полиспецифическими антителами на целые клетки данного штамма. Обнаружено, что изменение ЭО сигнала максимально при концентрации антител 1,0 мг/мл. Использование гетерогенных по специфичности антител повышает вероятность образования комплекса антиген-антитело с различными детерминантами бактериальной поверхности и, как следствие, должно приводить к более значительному изменению ЭО сигнала и повышению чувствительности определения клеток. Поэтому было оценено изменение ЭО параметров суспензии клеток *A. brasilense* Sp245 при взаимодействии с антителами, полученными на целые клетки данного штамма и распознающими весь пул поверхностных антигенов. В этом случае были зарегистрированы более значительные изменения ЭО сигнала, что обеспечивает большую чувствительность метода. Полученные данные могут быть использованы для оценки взаимодействия клеток и антител и при создании экспресс-метода определения микробных клеток.

*В Уральском ГЭУ* разработаны подходы и алгоритмы гибридного иммуноэлектрохимического метода анализа с магнитной сепарацией; разработаны методы синтеза наночастиц и методы внедрения наномаркеров в клетки с использованием специфического полифункционального покрытия.

### **Тест-методы**

*ИОНХ РАН, лаборатория проблем аналитической химии.* Направление исследований – новые аналитические реагенты, иммобилизованные на целлюлозных и кремнеземных матрицах, и на их основе – высокочувствительные тест-методы определения неорганических веществ в природных (воды) и технологических объектах. Синтезированы полидентатные реагенты и их целлюлозоаналоги (ковалентно иммобилизованные на поверхности целлюлозной бумаги): тетрагидрохинолилазосоединения, гетарилформазаны, арилтетразолиевые соли, гетарилформазанаты и гидразинидинаты меди и палладия, диалюминонат диалюминия и 3-(3-хлор-2-гидроксипропил)-пирогаллолсульфоталеин. Последний реагент, исследованный совместно с Кубанским ГУ, проявляет селективность к свинцу(II). Найдена группа ковалентно иммобилизованных индикаторов, дающая ранее неизвестные обратимые хромогенные окислительно-восстановительные реакции – медные комплексы гетарилформазанилцеллюлозы и медные комплексы гетарилгидразидинилцеллюлозы. Созданы новые высокочувствительные тест-системы для определения некоторых металлов, а также нитрит-, нитрат-, пероксид- и сульфид-ионов. Предложена новая реакция ферроцена (комплекса циклопентадиенилжелеза) с гексацианоферратом (III), в результате которой образуется берлинская лазурь. На основе этой реакции создано тестовое средство «Ферроцен-Тест» разных форм (в виде полосок, квадратов, дисков, индикаторных пластин, индикаторных порошков, индикаторных трубок) для определения ферроцена в бензине, куда его добавляют для повышения октанового числа. Проблема состоит в том, что при повышенном количестве ферроцена железо быстро осаждается на деталях двигателя и загрязняет его. Действующая в настоящее время методика определения добавки антидетонационной ферроценовой в автомобильные бензины требует стационарных лабораторных условий. «Ферроцент-Тест» позволяет проводить

экспрессное определение от 5 до 1000 мг/л ферроцена в бензине на месте взятия пробы.

Совместно с НПП «Эконикс» создан и испытан минирефлектометр «Экотест-2040» с 8 светодиодами, имеющими максимумы излучения при 400, 430, 470, 525, 565, 590, 625 и 660 нм. При построении градуировочных графиков на приборе  $s_r$  не более 0,01.

*В Кубанском ГУ совместно с ИОНХ РАН* изучены возможности применения индикаторных бумаг РИБ Металл-Тест-II для определения суммы тяжелых металлов в различных объектах. Установлено, что тест-полосы этой марки изменяют свою окраску в присутствии некоторых тяжелых металлов, например, ионов Cu, Fe, Zn, Co, Ni. Наряду с традиционной визуальной индикацией изучалась зависимость от концентрации спектральных характеристик окрашенной тест-полосы: оптическая плотность, пропускание, диффузное отражение, функция Кубелки-Мунка, а также яркость цветового канала. Показана возможность использования спектральных характеристик для тест-определения металлов, установлены диапазоны линейности указанных спектральных характеристик от концентрации металла. Установлено, что коэффициенты в уравнениях градуировочных графиков зависят от природы металла и экспериментальных условий матричного синтеза, плотности твердого носителя, цветовой однородности, концентрации реагента, иммобилизованного на твердом носителе. В случае размытой, широкой полосы поглощения коэффициенты незначительно зависят от длины волны падающего света. В случае узкой полосы поглощения влияние длины волны падающего света на величину коэффициентов усиливается. Оценена чувствительность методик тест-определения тяжелых металлов с использованием различных спектральных характеристик тест-полос, проведена оценка границы области ненадежной реакции для тест-определения с визуальной индикацией по методике, предлагаемой Е.А.Решетняк. Изучено влияние тяжелых металлов при их совместном присутствии в растворе на суммарный аналитический сигнал в широком интервале концентраций. На реальных объектах подтверждена перспективность применения РИБ для полуколичественной оценки содержания тяжелых металлов в ряде объектов окружающей среды.

*На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ* получены более 20 образцов меланж-ксерогелей, модифицированных различными моноазосоединениями, ализаринами и др. реагентами для тест-определения ионов Ca (II) и Mg (II) в природных и промышленных объектах.

*В РХТУ им. Д.И. Менделеева* продолжены поиски новых полимерных матриц для электростатической иммобилизации органических реагентов с целью изготовления чувствительных элементов оптических сенсоров. Найдено, что отвержденный желатиновый гель является оригинальной средой для выполнения аналитических реакций комплексообразования органических реагентов с ионами элементов. Химическая природа этого биполимера позволяет осуществлять электростатическую иммобилизацию органических реагентов с анионными группами реагентов типа арсеназо III по протонированным аминогруппам макромолекулы. Показано, что исчерпывающая ёмкость матрицы по отношению к органическим реагентам-сульфонатам, отличающимся различными количеством сульфогрупп и геометрическими размерами молекул, связана со специфическими свойствами матриц и с фрактальными свойствами поверхности геля. Установлено, что условия протекания реакций образования и разрушения комплексов иммобилизованных реагентов в геле идентичны реакциям в водных растворах. Доказано, что гель, закрепленный на прозрачной триацетилцеллюлозной подложке, можно использовать в качестве основы чувствительных элементов оптических сенсоров и/или тест-средств, что иллюстрируют практические примеры определения La(III), Th(IV), U(VI), Ca(II) и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Разработан новый чувствительный элемент (ЧЭ) на  $\text{Ca}^{2+}$  на основе реагента арсеназо III, электростатически иммобилизованного в отвержденный желатиновый гель, закрепленный на триацетилцеллюлозной матрице. ЧЭ позволяет осуществлять быстрое прецизионное избирательное спектрофотометрическое определение кальция с пределом обнаружения 0,65 мг/л или визуальное определение элемента в интервале концентраций 5–320 мкг/мл. Возможности аналитического применения ЧЭ иллюстрированы определением элемента в питьевых и минеральных водах, пищевых продуктах, фармацевтических препаратах.

*В Институте монокристаллов НАН Украины* предложен способ, оптимизирующий построение и использование колориметрической шкалы

сравнения при тест-анализе. Способ отличается тем, что стандартную цветовую шкалу строят не в геометрической или арифметической последовательности, как это принято в аналитической практике, а в соответствии с последовательностью Фибоначчи. В этом ряду каждый последующий член равен сумме двух предыдущих: (0); 1; 2; 3; 5; 8; 13; 21; 34; 55 и т.д. Показано, что наиболее корректная оценка минимального шага колориметрической шкалы сравнения основана на вероятностном подходе; применяемый же для такой оценки критерий общего цветового различия не является универсальным. Высказано предположение, что шаг шкалы Фибоначчи, равный 1.618 (числу золотого сечения “Фи”), является естественной границей зрительного восприятия. Использование такой шкалы приводит к существенному увеличению точности тест-анализа и, что важно для практического использования, содержание аналита в каждом элементе шкалы, несмотря на дробный ее шаг, имеет целочисленное значение. Особое внимание уделено фону, на котором рассматривается шкала. В случае сравнения интенсивности окраски этот фон должен быть не ахроматическим (белым или серым), а соответствовать цвету, дополнительному цвету элементов шкалы.

*В лаборатории органических реагентов ГЕОХИ РАН* разработаны тест-методы определения ряда актинидных и тяжелых металлов (U, Th, V, Cr, La, Bi) для оценки техногенного загрязнения окружающей среды с использованием органических реагентов и наполненных ионообменниками волокнистых сорбентов.

### **Проточный анализ**

*В Липецком ГТУ* разработаны методики проточно-инжекционного определения хлорацетанилидидных пестицидов с применением пьезокварцевого иммуносенсора. Отмечены возможности повышения чувствительности и селективности определения алдрина в красных винах при использовании проточно-инжекционной системы с сэндвич-конфигурацией. При этом предел обнаружения снижается с 20 до 9 нг/мл.

*На кафедре АХ СПбГУ* показана возможность осуществления циклического инжекционного фотометрического анализа бинарных смесей на примере определения фосфат- и силикат-ионов при их совместном присутствии. Разработана автоматизированная методика определения фосфат- и силикат-ионов в

водных средах с содержанием указанных компонентов от 1 до 90 и от 0.5 до 25 мг/л, соответственно. Производительность - 10 определений в час. Разработана автоматизированная методика определения фосфат-ионов в моче с диапазоном определяемых концентраций от 2 до 15 мг/л и производительностью 6 определений в час.

Разработана автоматизированная методика экстракционно-фотометрического определения анионных поверхностно-активных веществ в водных средах на принципах циклического инъекционного анализа, включающая стадию их экстракционного выделения и концентрирования непосредственно в реакционной емкости гидравлической схемы анализатора. Методика обеспечивает нижнюю границу диапазона определяемых концентраций на уровне 75 мкг/л при объеме пробы 10 мл и продолжительность анализа 14 мин.

Разработана автоматизированная методика фотометрического определения меркаптанов в атмосферном воздухе. Для селективного определения меркаптанов выбрана схема пробоподготовки, включающая жидкостно-абсорбционное выделение примесных компонентов (преимущественно сероводорода) и меркаптанов на двух последовательно соединенных сорбционных колонках со стекловолокном, где в качестве абсорбента используется раствор ацетата цинка и щелочной раствор хлорида кадмия. При этом на первой колонке с раствором ацетата цинка происходит выделение примесных компонентов, а на второй – меркаптанов. Для высокочувствительного определения выделенных на колонке меркаптанов используется их реакция с йодокрахмальным ассоциатом в условиях циклического инъекционного анализа. Диапазон определяемых содержаний меркаптановой серы составляет 0.5 – 7.5 мкг/м<sup>3</sup> при объеме пробы 1 м<sup>3</sup>.

*На кафедре АХ РХТУ* в рамках исследований, связанных с развитием теории ПИА, найдено, что совокупность процессов, определяющих стационарное состояние и формирование сигнала в проточно-инъекционном анализе (ПИА), можно описать с помощью заимствованного из неравновесной термодинамики понятия о скорости производства энтропии  $\sigma_S$ , величина которой может быть оценена по восходящему участку пика. Показано, что в момент регистрации пика воспроизводится устойчивое состояние с нулевой скоростью производства энтропии вследствие ее баланса за счет химической реакции, диффузии и



транспорта пробки образца через детектор. Высказано предположение, что четкое воспроизведение этого состояния при регистрации каждого пика приводит к высокой воспроизводимости результатов измерений в ПИА. Исследована связь скорости производства энтропии с легко определяемой экспериментально степенью протекания реакции в проточно-инжекционной системе. Показано, что в качестве критерия оптимизации различных систем удобно использовать величину степени протекания реакции  $\xi$ , экстраполированную на скорость производства энтропии, равную нулю. Эффективность разработанного критерия продемонстрирована на практических примерах. В частности оптимизированы условия проточно-инжекционного определения ванадия на основе реакции с сульфонитрофенолом М. При этом достигнута высокая производительность анализа (до 280 проб/ч), сочетающаяся с чувствительностью и избирательностью, что делает его удобным для прецизионного контроля содержания ванадия в сплавах и сталях. Включение в пробоподготовку ионообменной обработки пробы позволяет принципиально улучшить избирательность. Предел обнаружения, рассчитанный по ИЮПАК, составляет 0,3 мкг/мл.

*В лаборатории проблем аналитической химии ИОНХ РАН* развиты подходы к проточно-инжекционному анализу жидких сред, основанному на ион-радикальных окислительно-восстановительных процессах с участием определяемых веществ, способных генерировать высокоактивные радикалы или вступать с ними в химические взаимодействия. При этом синтез высокоактивных радикалов и последующие аналитические реакции с их участием осуществляются в строго контролируемых условиях единой закрытой ПИ-системы. Установлены аналитически важные корреляции между характеристическими параметрами, определяющими процесс сигналообразования, конфигурацией потока и другими экспериментальными условиями. Созданы простые и оригинальные методики определения различных низкомолекулярных биомолекул, обладающих важными биологическими функциями и фармакологической активностью, а также методики количественной оценки их антиокислительных свойств и противорадикальной эффективности.

*В Уральском ГЭУ* построена универсальная гидросхема электрохимического модуля, учитывающая алгоритмы выполнения методик измерений. Разработаны

принципы программного обеспечения компьютера, управляющего проточной системой. Программное управление проточной системы состоит из управляющей программы и микропрограмм контроллеров системы. Основной алгоритм работы установки заложен в головную программу, позволяющую реализовывать гибкие алгоритмы управления процессом электрохимических измерений и исполнительными элементами установки. Управление автоматической системой, регистрация и обработка аналитических сигналов, сбор и накопление и передача информации осуществляется оператором с использованием персонального компьютера. Разработанный опытный образец автоматической системы с вольтамперометрическим детектированием опробован в анализе очищенных сточных вод гальванических производств при определении концентрации ионов свинца, кадмия, цинка, никеля и марганца.

### **Организованные среды в анализе**

*На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ совместно с Саратовским военным институтом биологической и химической безопасности* кондуктометрически исследованы процессы ассоциации моно- и диариламинов с анионами ПАВ в кислой среде. Протонированные ариламины образуют с додецилсульфатом растворимые малоустойчивые ионные ассоциаты состава 1:1; дипротонированные арилдиамины дают малорастворимые ассоциаты состава 1:2. Оценена аналитическая значимость процессов ионной ассоциации ариламинов и ПАВ в мицеллярно-каталитических реакциях конденсации. Спектральными методами исследованы реакции диазотирования и азосочетания в системах: первичный ариламин – дифениламин – нитрит-ион в водной и мицеллярных средах. Выявлен мицеллярно-каталитический эффект (для сред на основе додецилсульфата натрия). Показано, что на скорость диазотирования не оказывают влияния различные типы поверхностно-активных веществ.

*Совместно с кафедрой физики катастроф и чрезвычайных ситуаций* предложен подход к решению задач термодинамики микроэмульсий, основанный на соединении двух концептуальных схем: двухфазной модели гомогенной на макроуровне микроэмульсии и строгого термодинамического рассмотрения гетерогенного комплекса. Показано, что при неизменности состава системы

термодинамические соотношения между её параметрами инвариантны для гомогенных, гетерогенных и микроэмульсионных (в пределах адекватности двухфазной модели микроэмульсии) систем.

### **Наноаналитика**

*В лаборатории спектроскопических методов анализа ИПТМ РАН.* продолжена работа в области синтеза, характеристики и исследования возможностей для использования в аналитике углеродных нанотрубок (УНТ). Основное внимание уделено взаимосвязи физико-химических свойств УНТ с параметрами синтеза, в частности, температурой и катализатором, что объяснено дефектностью поверхности трубок, зависимой от условий синтеза. На примере сорбции катионов серебра, меди, свинца, кадмия, цинка, железа, магния, из водных растворов продемонстрирована корреляция между сорбционной ёмкостью УНТ, способностью к окислительно-восстановительной модификации и температурой синтеза. Исследованы изотермы сорбции в статическом и динамическом режимах в зависимости от рН и концентрации растворов. Найдено, что максимальной ёмкостью, более чем на порядок превышающей ёмкость традиционно используемого для этих целей активированного угля по всем исследованным элементам, обладают УНТ, синтезированные при 450<sup>0</sup>С на никелевом катализаторе и обработанные HNO<sub>3</sub> конц. в автоклаве при 120<sup>0</sup>С. Полученная ёмкость также примерно в 5 раз выше опубликованной для углеродных нанотрубок в литературе. Показана перспективность использования УНТ в качестве коллекторов для концентрирования микропримесей в спектроскопических методах анализа, а также для создания сорбционных покрытий масс-чувствительных пьезосенсоров, (совместно с Воронежской технологической академией)

*На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ совместно с кафедрой АХ Воронежского ГУ* методом регистрации изотерм поверхностное давление – площадь, приходящаяся на молекулу в монослое, изучено поведение монослоев каликс[4]резорцинаренов (КРА) на поверхности водной субфазы при различных значениях рН, а также при введении в субфазу ионов меди (II) и определена площадь на молекулу КРА, равная 2.21 ± 0.05 нм<sup>2</sup>. Показано, что появление как отрицательного, так и положительного заряда приводит к отталкиванию молекул в

монослое и снижению его стабильности. Методом Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) получены серии модифицированных резонаторов с числом монослоев от 5 до 30 на их поверхности. Изучены возможности применения пьезокварцевых сенсоров, модифицированных наноразмерными пленками ЛБ на основе КРА, для определения паров легколетучих органических растворителей (бензол, толуол, этилбензол, кумола этанола, гексан, этилацетат, ацетон и др.), широко используемых в промышленности и медицине. Показано, что этанол, бензол и другие ароматические соединения эффективнее сорбируются пленками ЛБ при рН 4, этилацетат – при рН 7.5-10, а гексана в интервале рН 4-10. В ряду кумол – толуол – этилбензол – этилацетат – гексан – бензол – этанол, соответствующему уменьшению молекулярной массы аналита и геометрических размеров его молекулы, сорбция увеличивается. Это свидетельствует о том, что полость молекул КРА, образующих пленку ЛБ, выполняет роль молекулярного сита, пропускающего более мелкие молекулы вглубь объема пленки. Время отклика сенсора с упорядоченными монослоями ЛБ составляет 15 с, а для неупорядоченной пленки КРА той же толщины - 2 мин. Сенсорные покрытия характеризуются продолжительным временем «жизни», выдерживая более 150 циклов сорбция – десорбция.

*На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ* методами спектроскопии статического рассеяния света, молекулярной спектроскопии и тензиометрии исследовано влияние компонентов буферной среды (цитратный буферный раствор) и органических реактантов (анилин, *n*-диметиламинокоричный альдегид, ДМАКА) на формирование наноразмерных агрегатов в растворах ДДС. Установлено снижение ККМ ДДС в цитратном буферном растворе в 4.6 раза ( $1.8 \cdot 10^{-3}$  М) по сравнению с водным раствором ( $8.3 \cdot 10^{-3}$  М) и в присутствии органического солюбилизатора (ДМАКА) в 6.4 раза до  $1.3 \cdot 10^{-3}$  М. Рассчитаны солюбилизационные емкости мицелл ДДС по отношению к анилинию и ДМАКА, и числа агрегаций ДДС в цитратном буферном растворе. Оценены транспортные характеристики нанопермембран поливинилхлоридных пластифицированных мембран (молекулярных сит) при варьировании природы порообразователей, природы и концентрации контактирующих растворов полиоксиэтилированных нонилфенолов.

Рассчитаны проницаемости и потоки полиэтоксилатов, коэффициенты диффузии, степень извлечения, сорбционная емкость мембран.

**В Уральском ГЭУ** изучены оптические, адсорбционные и электрохимические свойства наночастиц металла (серебра), полученных химическим, электрохимическим и газофазным методами. С помощью методов динамического рассеяния света и электронной сканирующей микроскопии определены размеры, распределение и агрегация наночастиц металла в золе и на поверхности трансдьюсера в зависимости от способа иммобилизации и морфологии трансдьюсера. Установлены размерные эффекты для наночастиц металла (серебра), проявляющиеся в усилении электрохимической активности частиц с уменьшением их размера. Оценено влияние микрогеометрии поверхности, на которой иммобилизованы наночастицы, на процессы разряда-ионизации серебра, сопровождающиеся образованием растворимых и нерастворимых форм. Установлено, что агрегация наночастиц металла снижает его электрохимическую активность и приводит к формированию дополнительного характерного сигнала на вольтамперограмме. Получены новые знания о протекании электрического тока через границу раздела электрод – наночастица и формирования электрического сигнала.

**В лаборатории диагностики материалов ИМЕТ РАН** разработана методика определения форм присутствия кислорода в наноразмерных порошках системы W-C-Co, и  $Si_3N_4$  которая позволяет отдельно определять кислород в составе адсорбированной воды, слабосвязанных с поверхностью частиц углерод-кислородных комплексов и в оксидных формах ( $WO_x$  и  $CoO_x$ ). С помощью данной методики получены сведения о содержании и формах нахождения кислорода в плазмохимических порошках системы в зависимости от условий синтеза, обработки и хранения.

### **Иные методы определения**

**Институт монокристаллов НАН Украины.** В подавляющем большинстве случаев определение влажности твердых объектов сводится к анализу воды,

экстрагированной из образца в органический растворитель. Подходящим методом, исключая стадию экстракции, удлиняющую анализ и вносящую дополнительные погрешности в результаты, является метод, в котором используется зависимость диэлектрической проницаемости вещества от содержания в нем воды. Проведено исследование условий высокочастотного диэлькометрического определения влажности  $\alpha$ -оксида алюминия. Содержание влаги определяли по сдвигу резонансной частоты при помощи диэлькометра 3-см диапазона. Разработана экспрессная методика определения от 0.6 до 100 мас.% воды в указанном объекте. Метод отличается высокой точностью ( $s_r \sim 0.005$ ), поэтому за предел определения, в соответствии с рекомендациями «Guide to quality in analytical chemistry. CITAC/Eurachem, 2002», принимали наименьшую концентрацию на градуировочном графике. Градуировку разработанного метода осуществляли при помощи менее точного ( $s_r \sim 0.03$ ) волюмометрического титрования по К.Фишеру. При этом статистическую обработку получаемых результатов производили, используя малоизвестный критерий Пагуровой, который применяется для сравнения неравнозначных величин.

### **АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ**

*На кафедре АХ МГУ совместно с ГЕОХИ РАН предложен новый способ генерации термолинзового эффекта, в котором действие сфокусированного излучения индуцирующего лазера заменяется аналогичным действием электрического тока, формирующего в определенном месте жидкости термолинзу за счет создания высокой локальной плотности тока в малом объеме жидкости. Рассмотрены основные особенности этого способа, выведено выражение, связывающее регистрируемый сигнал (относительное изменение интенсивности зондирующего излучения на детекторе) и концентрацию электролита. Предложена ячейка для электроиндуцированного термолинзового детектирования. Определена зависимость термолинзового сигнала от приложенного напряжения и концентрации электролита (NaCl), а также характеристики чувствительности, которые согласуются с теоретическими оценками.*

Разработан новый высокоэффективный биосенсор на лактат. Прототип амперометрического биосенсора многократного использования разработан на

основе планарных структур, модифицированных Берлинской лазурью. Планарный лактатный сенсор характеризуется чувствительностью не менее  $50 \text{ мА М}^{-1}\text{см}^{-2}$ , пределом обнаружения – не более  $1 \cdot 10^{-7} \text{ М}$ , что, соответственно, на порядок выше и ниже существующих в литературе аналогов. Градуировочный график биосенсора линеен в диапазоне трех порядков концентраций лактата – от  $1 \cdot 10^{-7} \text{ М}$  до  $1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ . Операционная стабильность биосенсора без переградуировки составляет не менее 500 анализов.

*Во «ВНИИМ им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА»* разработан люминесцентный газоанализатор ГКЛ-01 для определения кислорода в смеси с азотом, аргоном, гелием, водородом, и других смесях, не реагирующих ни с кислородом, ни между собой, ни с материалом люминесцентного чувствительного элемента. При этом в качестве чувствительного элемента использованы таблетки силикагеля, что позволило значительно упростить эксплуатацию прибора. Способ изготовления таблетки запатентован. Области применения газоанализатора являются контроль и определение содержания кислорода в газах особой чистоты, используемых в промышленности; аттестация ГСО-ПГС особой чистоты, выпускаемых по ТУ 6-16-2956; использование в составе эталонного комплекса государственного первичного эталона единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах ГЭТ 154 для аттестации чистых газов и веществ. Потенциальными потребителями газоанализатора являются предприятия по выпуску больших интегральных схем, установок для получения газообразного кислорода или азота, изготовители ГСО-ПГС, лаборатории по аттестации ГСО-ПГС. В мире анализаторы ультрамикрочастиц кислорода отсутствуют.

Создан комплекс гигрометрической аппаратуры высокого давления, в состав которого входят генераторы влажного газа высокого давления и контрольные гигрометры. Комплекс аппаратуры позволяет проводить поверку рабочих средств измерения влажности природного газа при рабочих условиях (рабочее давление от 1,0 до 10,0 МПа), что повышает точность определения характеристик природного газа и, следовательно, повышает надежность работы всей газотранспортной системы. Комплекс применяется на предприятиях нефтегазового комплекса. Мировые аналоги отсутствуют.

Разработан модифицированный комплекс аппаратуры М 148 для измерения электрических полей кораблей. Комплекс используется в системах защиты кораблей от неконтактного минного оружия. В основе комплекса используется новый тип холодоустойчивых хлорсеребряных электродов повышенной стабильности (нестабильность пары электродов не превосходит 10 мкВ за 2 час в условиях эксплуатации). Комплекс позволяет выполнять измерения напряженности электрического поля с учетом глубины полигона, характера грунта и солености воды. Эксплуатируется на объектах Министерства обороны РФ.

Разработан радиоизотопный анализатор ДАСТ-1-Э, предназначенный для высокоточных измерений массовой концентрации твердых частиц аэрозоля. Анализатор используется в качестве рабочего эталона при проведении испытаний, поверки и калибровки рабочих средств измерений (РСИ) – измерителей массовой концентрации пыли. До настоящего времени отсутствовали анализаторы, позволяющие осуществлять метрологическое обеспечение вышеуказанных РСИ. Метрологические и технические характеристики анализатора ДАСТ-1-Э соответствуют мировым аналогам.

***В НТЦ «Хроматография» разработаны***

- прибор для определения оксидантного статуса, необходимого для экспрессной оценки состояния здоровья человека;
- новый СПФ ОМЕГА детектор для жидкостной хроматографии, позволяющий фиксировать пики на семи длинах волн в диапазоне 220-3000 нм за 0,2 сек.;
- специализированный жидкостной хроматограф для определения антоцианов в окрашенных ягодах, фруктах, овощах, а также в алкогольных и безалкогольных напитках с пределом детектирования менее  $1 \cdot 10^{-9}$  г.;
- жидкостной хроматограф с амперометрическим детектором с золотым электродом для прямого определения сахаров, полисахаридов и аминокислот (без дериватизации) с пределом детектирования  $1 \cdot 10^{-9}$  г .

*На Фирме «Люмекс» для on-line мониторинга электрокинетического дзета-потенциала, характеризующего состояние внутренней поверхности капилляра, и улучшения воспроизводимости разделения в капиллярном электрофорезе предложено и реализовано устройство для систем капиллярного электрофореза «Капель» по измерению потенциала течения, возникающего при промывке*



капилляра. Разработана методика использования этого эффекта для объективной оценки состояния капилляра перед началом анализа. Разработан и включен в Госреестр средств измерений спектрофотометрический детектор для жидкостного хроматографа «Люмахром».

**В ИАП РАН** разработана переносная система экспресс-анализа микроорганизмов, в том числе особо опасных, в полевых условиях методом полимеразной цепной реакции в реальном времени (ПЦР-РВ). В систему входят прибор для автоматической экстракции нуклеиновых кислот на основе пневмогидравлической схемы, обеспечивающий работу с микроорганизмами в полевых условиях, когда существует вероятность загрязнения образцов; экспресс-анализатор АНК-4, позволяющий обнаружить до четырех разных специфических фрагментов ДНК в каждой из четырех пробирок одновременно. Экспресс-анализатор АНК-4 по чувствительности и времени анализа (30 минут) не уступает зарубежным приборам SMART CYCLER фирмы CEPHEID (США) и Idaho Technology's фирмы LIGHCYCLER (США), имеет меньший вес (около 5 кг), а главное, позволяет выполнять анализы в стандартных одноразовых пробирках. В систему экспресс-анализа входят наборы реактивов и адаптированные тест-системы молекулярной диагностики социально-значимых и особо опасных инфекционных болезней.

**Лаборатория сорбционных методов ГЕОХИ РАН.** Разработка и создание микронасосов с возможностью регулирования и микропроцессорного управления потоками жидкостей на уровне микро- и нанолитров в минуту входит в приоритетные программы развитых стран. Такие системы важны для создания современных инструментов тонкого дозирования в химическом и биологическом анализе, в медицине, а также в микроэнергетике. Сегодня отечественная промышленность не может, например, производить системы для доставки лекарств в организм больных сахарным диабетом. Предложен метод электроосмотического (электрокинетического) перекачивания жидкостей в пористых структурах с использованием сорбционно-мембранных систем. В качестве сред использованы многоканальные структуры из стекла, состоящие из сотен тысяч и миллионов параллельно расположенных микро- и наноканалов, что определяет принципиальную возможность создания таких микронасосов. Разработаны

теоретические основы метода. Выявлены и описаны физико-химические закономерности в сорбционных микросистемах, формирование и трансформация концентрационных фронтов в которых происходит под действием внешнего электрического поля и регулируется сопряженными монополярными и биполярными мембранами. Создан сорбционно-мембранный электрокинетический микронасос для тонкого и управляемого дозирования водных растворов и органических жидкостей, проведены его испытания, показана перспективность использования. Сделанные теоретические обобщения, а также созданные действующие образцы являются основой для массового производства микронасосов и их использования в аналитическом приборостроении и других областях.

**В НПО «СПЕКТРОН»** разработан новый рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный анализатор для определения серы в нефтепродуктах «СПЕКТРОСКАН SW». В этом аппарате применен сканирующий рентгеновский спектрометр повышенной светосилы в диапазоне регистрации характеристического рентгеновского излучения серы, что позволило на порядок увеличить регистрируемую интенсивность. По этому показателю «СПЕКТРОСКАН SW» в несколько раз превосходит зарубежные аналоги. Одновременно, благодаря новой рентгенооптической схеме, значительно снижена интенсивность фонового излучения. В аппарате «СПЕКТРОСКАН SW» применено уникальное боковое расположение пробозагрузочного устройства, обеспечивающее высокую воспроизводимость анализа различных нефтепродуктов. Процедура определения серы полностью автоматизирована и проводится в соответствии с национальным стандартом Российской Федерации ГОСТ Р 52660 -2006 (модификация европейского стандарта EN ИСО 20884:2004). Прибор позволяет определять 1 ppm серы и ниже.

**В ИХС РАН** разработаны технологические режимы получения наноразмерных пористых стекол с регулируемыми параметрами структуры и оптическими свойствами, пригодных для интегрирования в микроаналитические системы. Выявлены оптимальные условия использования пористых стекол с разными параметрами порового пространства в качестве электроосмотических насосов либо сенсорных элементов с внедренными индикаторными комплексами. Созданы

прототипы микрофлюидных чипов с интегрированными элементами из пористых стекол с заданными свойствами для биохимического анализа. Несомненными преимуществами таких приборов по сравнению с классическими аналогами являются: сверхмалый объем анализируемой пробы, малый расход реагентов, сокращение времени проведения анализа, высокая селективность и чувствительность, а также возможность полной автоматизации и контроля всех процедур анализа

## **АНАЛИЗ ВАЖНЕЙШИХ ОБЪЕКТОВ**

### **Минеральное сырьё**

*В лаборатории оптического спектрального анализа и стандартных образцов ИГХ СО РАН* разработана, аттестована, зарегистрирована в ФГУГП ВНИИМС и внесена в Госреестр РФ методика предприятия "Атомно-эмиссионный анализ геологических образцов по способу вдувания-просыпки. МВИ массовых долей примесей атомно-эмиссионным методом" для прямого определения 17 элементов в геологических образцах. Анализ выполняется на спектрографе ДФС-458, оснащённом анализатором МАЭС и приставкой "Поток" с электродуговым генератором "Шаровая молния". При обработке спектров с помощью ПО "АТОМ" и ПО "АРДЭС" достигнуты следующие пределы обнаружения (г/т): Ag – 0,02; Bi – 0,1; Ge – 0,2; Cd – 0,3; As, Sb, Au, Co, Mo – 0,5; Sn – 2; V – 3; Pb, Cu, Ni – 5; B, Cr – 7; Zn – 20; Mn, P – 50. С использованием способа вдувания-просыпки исследована возможность прямого атомно-эмиссионного определения сурьмы до 60 % мас. в рудных образцах. Для определенных диапазонов содержаний сурьмы подобраны аналитические спектральные линии и типы градуировочных зависимостей. Правильность полученных результатов подтверждена сравнением с данными для АЭА по способу полного испарения пробы из канала электрода и результатами химического анализа, выполненными по методике НСАМ №155-хс. После модернизации спектральных установок дуговыми генераторами и многоканальными анализаторами эмиссионных спектров МАЭС (ООО "ВМК-Оптоэлектроника", г. Новосибирск) разработаны две методики атомно-эмиссионного определения микроэлементов в геологических образцах с

применением буферирования и способа внутреннего стандарта, которые аттестованы в ФГУП ВСФ ВНИИФТРИ:

- Методика определения бора, меди, цинка, германия, молибдена, серебра, олова, таллия, свинца в горных породах, донных отложениях и почвах методом атомно-эмиссионного анализа. Пределы обнаружения (г/т): В – 2; Cu – 5; Zn – 10; Ag – 0,03; Ge, Pb – 0,8; Mo – 0,3; Sn – 0,5; Tl – 0,12.
- Методика определения скандия, ванадия, хрома, кобальта, никеля, галлия, стронция, бария, бериллия методом атомно-эмиссионного анализа. Пределы обнаружения (г/т): Co – 1; V – 2; Sc, Ni – 3; Cr, Ga – 4; Ba, Sr – 10; Be – 0,8.

Выбраны оптимальные условия регистрации и компьютерной обработки спектров, что обеспечило снижение пределов обнаружения определяемых элементов и воспроизводимости результатов, а также повышение производительности аналитических работ.

*В ИГЕМ РАН совместно с Орловским ГУ разработана эффективная сорбционно-спектрофотометрическая методика концентрирования, выделения и определения циркония в горных силикатных породах сорбентом полистирол-2-окси-1-азо-2'-окси-3', 5'-динитробензо-лом. Новая методика позволяет с высоким коэффициентом концентрирования (100) извлекать микроколичества циркония из природных минеральных объектов в фазу сорбента массой не более 0.1г. Методика апробирована на реальных и стандартных образцах горных пород, характеризуются высокой избирательностью, низким пределом обнаружения в растворе объекта (0,01 мкг/л), высокой воспроизводимостью результатов ( $S_r = 0,01 - 0,04$ ) при содержании циркония на уровне  $10^{-2} - 10^{-4}$ %. Определению не мешают  $6 \cdot 10^4$  – кратные массовые количества  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ;  $2 \cdot 10^4$  - кратные количества  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ;  $5 \cdot 10^3$  – кратные количества  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ;  $2 \cdot 10^3$  – кратные количества  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ . Количественное извлечение элемента происходит в статических условиях в интервале кислотности от 1М HCl до 2,5 рН. Количественная десорбции циркония с сорбента осуществляется раствором 6 М HCl, а спектрофотометрическое определение в элюате – с реагентом Арсеназо 111. Методика метрологически охарактеризована, обеспечивает получение правильных*

результатов анализа, отличается от известных высокой чувствительностью, избирательностью, экспрессностью.

*На кафедре ФАХ Томского ПУ* разработана и аттестована методика определения золота и палладия в минеральном сырье и объектах геологических экспедиций методом инверсионной вольтамперометрии в соответствии с ГОСТ Р 8.563. Методика позволяет определять золото и палладий при содержаниях от 0,0010 до 26г/т. Основным разработчиком и пользователем является Томский политехнический университет.

### **Неорганические соединения, в том числе особо чистые вещества и полупроводниковые материалы**

*В лаборатории диагностики материалов ИМЕТ РАН* разработана методика фракционного газового анализа образцов с различным содержанием азота и нитридообразующих элементов. Созданы физико-химическая модель и программное обеспечение для расчета температур диссоциации нитридов в расплавах на основе железа. Проведено фракционное определение азота в синтетических сплавах Fe-Al-N и магнитотвёрдых сплавах системы Al-Ni-Co. Разработана методика определения формы нахождения азота в магнитотвёрдых сплавах системы алюминий никель-кобальт (ЮНДКТ).

*В лаборатории радиоаналитических и электрохимических методов ГЕОХИ РАН* сделан прогноз о влиянии трансмутационных ядерных превращений (выгорание и наработка элементов за счет ядерных реакций) на фазовую стабильность ванадиевых сплавов в зависимости от флюенса нейтронов термоядерного реактора. Показано, что с ростом нейтронного флюенса происходит увеличение выгорания основных компонентов рассмотренных сплавов и наработка иных химических элементов, что оказывает влияние на фазовую стабильность ванадиевых сплавов. Если флюенс нейтронов не превышает  $1 \cdot 10^{23}$  н/см<sup>2</sup>, то выгорание и/или наработка химических элементов в сплавах незначительны и не приводят к фазовым изменениям в материалах. При флюенсе нейтронов  $1 \cdot 10^{24}$  н/см<sup>2</sup> выгорание основных компонентов становится заметным, при этом для случая V-Ga-Si это может способствовать уменьшению количества вторых фаз в теле зерна и по его границам. Для сплава V-4Cr-4Ti возникает тенденция к уменьшению

суммарной концентрации примесей внедрения (O, N, C), что может привести к сокращению исходного количества фазы  $Ti(O,N,C)_x$  и к радиационному разупрочнению материала. Для сплава V-4Ga возможно появление новой фазы  $GaV_3$ , если рабочая температура сплава будет ниже  $400^\circ C$ . При флюенсе нейтронов  $1 \cdot 10^{25}$  н/см<sup>2</sup> во всех ванадиевых сплавах трансмутационные превращения элементов приводят к критическим фазовым изменениям. Водород и гелий в сплавах на основе ванадия стимулируют охрупчивание всех рассматриваемых сплавов, поэтому растущая наработка этих элементов в темсплавах при увеличении нейтронного флюенса заметно вносит свои ограничения на пературу эксплуатации материала.

**В ИХВВ РАН** для определения примесей металлов в исходных оксидах и стеклах системы  $TeO_2-WO_3-Bi_2O_3$  до уровня  $10^{-7}$  % мас. разработаны унифицированные методики атомно-эмиссионного анализа с предварительным концентрированием примесей. Методики включают очистку реактивов, фторопластовой подложки, графитовых электродов, автоклавное вскрытие проб в парогазовой фазе дифторида ксенона с одновременным концентрированием нелетучих примесей. Определение примесей в концентрате проводили дуговым спектрометрическим методом (спектрограф СТЭ-1, многоканальная оптическая регистрирующая система ФЭК-4, производства ООО "МОПС", г. Троицк). Для снижения абсолютного предела обнаружения примесей использовали введение носителя (NaCl). Предел обнаружения примесей Fe, Mg, Mn, Pb, Bi, Ni, Co, Ag, Cu и др., не образующих в условиях эксперимента летучих соединений, оцененный по  $3s_\phi$ -критерию для 1 г аналитической навески, находится на уровне  $10^{-5} - 10^{-7}$  % мас. Относительное стандартное отклонение  $\leq 0,4$ .

Проведено исследование аналитических возможностей масс-спектрометра высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой «ЭЛЕМЕНТ-2» применительно к исходным высокочистым материалам алюмоиттриевой нанокерамики. Установлено, что при разбавлении в 10000 для малораспространенных и редкоземельных элементов можно реализовать пределы обнаружения на уровне  $10^{-6} \div 10^{-8}$  %., что на два порядка лучше пределов обнаружения прямого лазерного масс-спектрального анализа (ЛМС). Оценен эффект «памяти» системы ввода масс-спектрометра «ЭЛЕМЕНТ-2» на примере

оксида иттрия. Показано, что после введения в систему оксида иттрия на уровне 0,01%, в течение десяти последовательных анализов сохраняется фон по примеси иттрия на уровне  $3 \cdot 10^{-8}$  %, что ограничивает определение этого элемента в других твердых пробах на уровне  $3 \cdot 10^{-4}$  % при разбавлении 10000. По эталонным образцам, приготовленным введением элементов через жидкую фазу, построены градуировочные кривые для примесей в нанопорошках  $Y_2O_3$  в интервале концентраций  $10^{-2} \div 10^{-4}$  % для ЛМС. Показано хорошее согласие результатов, полученных с применением обоих методов, по малораспространенным и редкоземельным элементам. Но по распространенным примесям пределы обнаружения ИСП МС ограничены уровнем фона, обусловленным загрязнением из горелки, реактивов и посуды. Реализованные пределы по распространенным примесям уступают достигаемым в ЛМС, особенно для легких элементов. Общее число определяемых обоими методами элементов достигает семидесяти. Таким образом, максимум полезной и правильной аналитической информации может быть получен только в сочетании этих методов.

*Совместно с Нижегородским ГУ им. Лобачевского* проведены идентификация и определение примесей в изотопно-обогащенном силане  $^{28}SiH_4$  высокой чистоты. Содержание  $^{28}Si$  было не ниже 99,99 %. Анализ силана проводили на хромато-масс-спектрометре Agilent 6890/MSD 5973N с квадрупольным масс-анализатором при энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Для разделения примесей использовали капиллярную колонку 25 м  $\times$  0,26 мм с сорбентом политриметилсилилпропином и колонку GS-GasPro 60 м  $\times$  0,32 мм с модифицированным силикагелем. Установлено присутствие 54 примесных компонентов, включая постоянные газы, арсин, фосфин, дисилан, силоксаны, углеводороды и их фтор- и хлорпроизводные, диоксид углерода, кремнийорганические соединения. 28 примесей обнаружены впервые. Примеси силоксанов, масс-спектры которых отсутствуют в базах данных, идентифицировали с использованием положительной химической ионизации с образование квазимолекулярных ионов. Достигнутые пределы обнаружения примесей составили  $6 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-9}$  мол. %, что на 1-2 порядка лучше приводимых в литературе.

Разработана методика газохроматографического определения примесей органических веществ и гексафторида серы в тетрафториде германия высокой чистоты природного изотопного состава и изотопно-обогащенного (содержание  $^{74}\text{Ge}$  37,55–85,12%). Применен вариант реакционной газовой хроматографии с удалением основного вещества – тетрафторида германия – по реакции взаимодействия с фторидом натрия, нанесенным на силикагель С-80. Идентификацию примесей осуществляли хромато-масс-спектрометрическим методом с использованием прибора Agilent 6890/5973N с ионизацией электронным ударом. Расшифровку масс-спектров проводили с использованием библиотеки NIST 2005. Установлено присутствие примесей  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$ , *i*- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , *n*- $\text{C}_4\text{H}_{10}$  и  $\text{SF}_6$ . Коэффициенты подобия табличных и исследованных масс-спектров составили 0,90 – 0,96. Пределы обнаружения углеводородов составили:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  –  $2 \cdot 10^{-6}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$  –  $3 \cdot 10^{-6}$ , *i*- $\text{C}_4\text{H}_{10}$  –  $4 \cdot 10^{-6}$ , *n*- $\text{C}_4\text{H}_{10}$  –  $6 \cdot 10^{-6}$ ,  $\text{SF}_6$  –  $8 \cdot 10^{-8}$  мол. %. Литературные сведения об определении органических веществ и гексафторида серы в тетрафториде германия отсутствуют.

**В Нижегородском ГУ** с использованием метода бинарных фаз переменной емкости, когда основной компонент выполняет роль дополнительной неподвижной фазы, разработана методика хромато-масс-спектрометрического определения примесей в четыреххлористом углероде высокой чистоты. Увеличение объема пробы, поступающей в хроматографическую колонку, от 0,1 до 1,0 мкл ведет к возрастанию эффективности колонки для примесей, элюирующихся после основного компонента. Это влияние усиливается с приближением примеси на хроматограмме к основному компоненту. При объеме пробы четыреххлористого углерода 0,9 мкл полуширина пика лимитирующей примеси – трихлорэтилена – составляет 0,54 с, что соответствует удельной эффективности колонки 212 тыс. ТТ/м. В четыреххлористом углероде высокой чистоты идентифицировано 41 примесное вещество, из которых 21 обнаружено впервые. Пределы хромато-масс-спектрометрического обнаружения примесей для пробы 1 мкл, достигнутые в режиме селективного ионного мониторинга, составили  $5 \cdot 10^{-6}$  –  $6 \cdot 10^{-10}$  масс. %, что на 2-3 порядка лучше приводимых в литературе.

**В Лаборатории газовой хроматографии СПбГУ** для электрофоретического определения ионов цинка и кадмия с фотометрическим детектированием



предложен вариант обнаружения их в форме комплексов с метилтимоловым синим. Разработана методика электрофоретического определения цинка и кадмия в водных средах с предварительным их off-line концентрированием в виде хлоридных комплексов на сильноосновном анионите АВ-17. Традиционные «сопутствующие» ионы металлов (железо, кобальт, щелочные, щелочноземельные) не образуют в этих условиях комплексных ионов. Принцип элюирования ионов этих металлов с анионита основан на том, что при низких концентрациях хлорид-ионов ( $< 0,1$  моль/л) или их отсутствии хлоридные комплексы разрушаются и определяемые ионы переходят в элюат.

*В аналитической лаборатории ИХ СО РАН* разработана методика концентрирования примесей в высокочистом  $WO_3$  отгонкой основы пробы в виде оксихлоридов вольфрама, образующихся при взаимодействии пробы с четыреххлористым углеродом. Анализ концентрата микропримесей выполняется методом дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа. Для понимания и прогнозирования поведения примесей в процессе концентрирования применена квазиравновесная физико-химическая модель, в основу которой положено соотношение скоростей переноса в газовую фазу основы и примесей. Моделирование позволило выявить влияние состояния окисления примесей в пробе на их способность к концентрированию, а также ограниченность применения метода «введено» - «найдено» для оценки метрологических характеристик методик анализа с химическим концентрированием примесей отгонкой основы пробы. Проведено сопоставление результатов анализа, полученных предлагаемым методом, с результатами независимых методик анализа и данными моделирования, показавшее хорошее совпадение результатов. Пределы обнаружения Ag, Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, P и Pt составляют  $10^{-8}$ - $10^{-6}$  % мас.

С помощью вольтамперометрии твердых фаз, иммобилизованных на поверхность модифицированного платинового, стеклоуглеродного или импрегнированного графитового электродов, получена новая информация о свойствах ренийевых шести- и двенадцатиядерных кластеров типа  $K_6[Re_{12}CQ_{17}(CN)_6]$ ,  $K_4[Re_6S_8(OH)_6] \cdot 8H_2O$ ,  $K_4[Re_6S_8(CN)_6]$ , кубановых оксалатных кластерных комплексов с остовом  $Mo_3CuQ_4^{5+}$  ( $Q = S, Se$ ). Для последних соединений в соответствии с литературными данными восстановление происходит на атомах

молибдена и формально процесс может быть описан как  $\text{Mo}^{\text{IV}}_3\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{III}}\text{Mo}^{\text{IV}}_2\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{IV}}\text{Mo}^{\text{III}}_2\text{Cu}^{\text{I}}$ . Необратимость процесса связана с трансформацией кластера после восстановления с потерей координированного к атому меди лиганда и с димеризацией в бискубановый кластер по ребру Cu-S. Но скорость определяющим процессом все-таки является диффузия вещества к поверхности электрода, а не обмен электронами. Для кластерных комплексов с остовом  $\text{M}_3\text{Se}_7^{4+}$  (M = Mo, W) и о-фенантролином наблюдается полностью обратимый трехэлектронный перенос  $\{[\text{M}^{\text{IV}}_3\text{Se}_7(\text{o-phen})_3]\text{Br}\}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \{[\text{M}^{\text{III}}_3\text{Se}_7(\text{o-phen})_3]\text{Br}\}^0$ , соответствующий квантово-химическим расчетам орбиталей. С целью дальнейшего развития нового варианта электрохимического анализа (инверсионно-вольтамперометрическое титрование) разработаны методики определения сульфидной серы в питьевой и природной воде и хлорид-ионов в германате висмута, отличающиеся от существующих способов простотой процедуры анализа, примерно на порядок более низкими пределами обнаружения и погрешностями, не превышающими 10% отн.

**В лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН** методом экспресс-гравиметрии по Преглю-Коршун проведено определение водорода, золота и хлора в неорганическом объекте - золотохлористоводородной кислоте  $\text{HAuCl}_4$ . Этим же методом успешно проведен элементный анализ новых клатрохелатных комплексов сложного состава с инкапсулированным ионом кобальта. Впервые обнаружено образование окрашенных перлов буры, состоящих из смешанных оксидов кобальта (II, III) и борного ангидрида на поверхности проплавленного кварца в процессе сожжения вещества при высокой температуре ( $950^\circ\text{C}$ ) в токе кислорода. Методом экспресс-гравиметрии выполнено определение пяти элементов (C, H, Co, B, Cl) из одной навески с хорошей точностью.

**В Дагестанском ГУ** показана перспективность использования неионогенного поверхностно-активного вещества ОП-7 в качестве стабилизатора малорастворимых ионно-ассоциированных комплексов Mo (VI), W (VI) с БПК в присутствии димедрола. Установлено, что реакции протекают в мицеллярной среде с образованием водорастворимой формы интенсивно окрашенного комплекса  $[\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{R})_2]^{2-} \cdot 2\text{HDM}^+ \cdot \text{ОП} - 7$ . Комплекс в шесть раз чувствительнее, тройного и

использован для прямого спектрофотометрического определения Мо (VI) в сплавах и димедрола в лекарственных.

### Благородные металлы

*В ЦЛАВ ГЕОХИ РАН совместно с Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН и Институтом экспериментальной диагностики и терапии опухолей РОНЦ им. Н.Н. Блохина РАМН* в рамках программы Правительства Москвы «Разработка и практическое освоение в здравоохранении новых методов и средств профилактики, диагностики и лечения онкологических, инфекционных и других опасных заболеваний» исследовались коллоидные растворы с наночастицами золота и серебра с целью возможного использования в качестве термосенсибилизаторов в локальной лазерной и ультразвуковой гипертермии при лечении онкологических заболеваний. Получена информация о динамике распределения наночастиц золота и серебра в крови, печени, мышечной ткани и опухоли после их внутривенного введения мышам-опухоленосителям. Разработаны атомно-абсорбционные (с графитовой печью и в пламени) методики определения Au и Ag в следующих системах:

- коллоидные растворы (гидрозоли) наночастиц золота (5 - 50 нм), и таких же наночастиц, покрытых молекулами полиэтиленгликоля;
- коллоидные растворы композитных наночастиц серебра со структурой «ядро/оболочка», ядра которых образованы диэлектриком (кремнезем, гидроксид железа, полистирол), а оболочка состоит из тонкого слоя металлического Ag;
- кровь, печень, мышечная ткань и опухоли мышей после внутривенного введения в них коллоидных растворов с наночастицами золота и серебра.

Золото в исходных гидрозолях и биологических объектах определяли методом ЭТААС (спектрометр Перкин-Элмер 3030Z, графитовая печь HGA-600), серебро - методом ААС в пламени (ацетилен/воздух на спектрометре Квант-2А). Исследована минерализация гидрозолей и биологических проб в открытых и закрытых системах. Полная минерализация проб достигается в смеси кислот  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$  (с добавлением  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Прочные хлоридные комплексы Au и Ag образуются в растворах 1 М  $\text{HCl}$ . Sr составляет 0,07 для Au и 0,05 для Ag (на уровне содержаний 0,005 и 0,05 мкг/г соответственно).

*На кафедре общей и неорганической химии Саратовского ГУ*

продолжаются систематические исследования по изучению реакций окисления производных дифениламина (ДФА) в присутствии платиновых металлов. Спектрофотометрическим методом с применением метода независимых компонент с минимизацией методом Монте – Карло изучено состояние родия в кислых растворах. Проведено сравнение каталитической активности различных форм родия в реакции окисления N-метилдифенил-амин-4-сульфокислоты (МДФАСК) периодат-ионами в слабокислой среде. Исследованы электронные спектры поглощения родия в растворах минеральных кислот (серной, азотной, хлорной, хлороводородной); по спектральным характеристикам определены формы металла в исследуемых растворах. Методом независимых компонент подтверждены спектрофотометрические данные, определено соотношение форм родия в различных кислотах, используемых для пробоподготовки металла. Изучена каталитическая активность различных форм родия в реакции окисления МДФАСК периодат-ионами в слабокислой среде. Наибольшей каталитической активностью обладают растворы родия, при термообработке которых использовали концентрированную серную кислоту; в данных растворах родий находится в виде сульфатных соединений. Высокая каталитическая активность родия отмечается также для растворов, для пробоподготовки которых использовали азотную и хлорную кислоты. Металл при этом находится в виде положительно заряженных комплексов, способных катализировать окисление МДФАСК периодат-ионами.

*В ОАО «ГМК «Норильский никель» совместно с Институтом криминалистики ФСБ России и ГИРЕДМЕТ* проведен комплекс научно-прикладных работ по вопросам идентификации промпродуктов, содержащих благородные металлы, с целью доказательства их источника происхождения (страна, предприятие, цех, технологический участок) и разработан нормативный документ «Комплексная методика установления природы и источника происхождения продукции предприятий горно-металлургического комплекса, содержащей драгоценные металлы». Документ составлен на двух языках (русском и английском) и включает следующие разделы:

- Определение интегрального элементного состава образцов методом растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом;

- Кислотное разложение образцов для последующего анализа методами атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой;
- Определение элементного состава образцов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой;
- Определение элементного состава образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой;
- Определение фазового состава образцов методом рентгеновской дифрактометрии;
- Установление элементного состава микрочастиц образцов методом растровой электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом.

В 2008 году успешно завершён проект международной валидации Комплексной методики. Цель валидации – добиться международного признания методики и вооружить зарубежные правоохранительные и судебно-экспертные подразделения современным инструментом идентификации партий сырья драгоценных металлов, находящихся в незаконном обороте. Комплексная методика идентификации прошла многократную проверку в ведущих аналитических лабораториях Германии, Нидерландов и ЮАР. Проверка показала, что Комплексная методика точно соответствует поставленным целям по идентификации и определению источников происхождения материалов ОАО «ГМК «Норильский никель». Уникальность методики заключается в том, что с её помощью возможно проведение идентификации не только индивидуальных продуктов Компании, но и материалов, представляющих собой сложные смеси этих продуктов друг с другом, а также со специально введенными маскирующими веществами. Это было подтверждено путём расшифровки специально приготовленных сложных контрольных смесевых образцов. Результаты проведенной независимой международной экспертизы были доложены на ежегодной конференции Европейской ассоциации криминалистических институтов в мае 2008 года в Риме и получили положительную оценку.

Создана коллекция натуральных образцов промпродуктов, произведенных на предприятиях ОАО «ГМК «Норильский никель», и поисковая справочно-аналитическая система, содержащая материаловедческую идентификационную информацию о более чем 70 продуктах ОАО «ГМК «Норильский никель». На

территории ООО «Институт «ГИПРОНИКЕЛЬ» создана химико-криминалистическая лаборатория ОАО «ГМК «Норильский никель», которая использует в своей работе Комплексную методику идентификации, поддерживает поисковую справочно-аналитическую систему и формирует коллекцию натуральных образцов полупродуктов, выпускаемых на предприятиях Компании.

*В институте ГИРЕДМЕТ* разработан ряд новых методов (атомно-эмиссионных, атомно-абсорбционных, рентгенофлуоресцентных, масс-спектрометрических. Комбинированных) аналитического контроля производства редких и драгоценных металлов. Методики обладают улучшенными метрологическими характеристиками и нашли практическое применение.

*В институте ГИРЕДМЕТ, заводе Красцветмет и Гохране России* продолжается работа над созданием новых национальных стандартов на методы анализа благородных металлов. В 2008 г. завершена работа над проектом ГОСТ Р «Золото. Методы анализа», разработаны и проходят обсуждение проекты трех национальных стандартов на методы анализа палладия аффинированного.

### **Природные и синтетические вещества, элементоорганические соединения, полимеры**

*В Новосибирском ИОХе* разработана методика определения серы (>1,5% абс.) в серусодержащих органических соединениях, основанная на сожжении навески в колбе, наполненной кислородом, и потенциометрическом титровании образующихся сульфат-ионов раствором  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  в водно-ацетоновой среде с применением барий-селективного электрода. Определение серы с барий-селективным электродом возможно в присутствии  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ , а также  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Fe}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$ . При определении серы во фторсодержащих или металлоорганических соединениях не требуется отделять или маскировать гетероэлементы. Из изученных гетероэлементов мешает определению лишь селен в виде селенат-иона, вероятно, из-за образования взвеси селената бария. Погрешность определения серы не превышает 3% отн.

Изучена кинетика термолиза ряда пространственно-затрудненных фенолов – стабилизаторов полимерных материалов. Установлено, что исследуемые

соединения по кинетическим характеристикам образуют две группы, каждая из которых, объединена определенным механизмом термоллиза. Стабилизаторы, имеющие низкую энергию активации (не больше 150 кДж/моль), широко используются как стабилизаторы-добавки к полимерам, термическая деструкция таких соединений начинается с процесса де-трет-бутилирования. Стабилизаторы с энергией активации выше 155 кДж/моль являются и стабилизаторами-добавками, и стабилизаторами-модификаторами. Их модифицирующие свойства проявляются только при определенном термическом воздействии на полимерную композицию и связаны с величиной энергии активации для каждого стабилизатора-модификатора. Установлено, что к модификаторам относятся производные фенолов, в структуре которых содержатся цепочки из атомов серы, фрагменты 1,2-дифенилэтана, 2,3-дифенилянтарной кислоты, а для производных 2,6-дифенилфенола - метиленовая цепочка. В процессе термоллиза такие соединения распадаются на крупные блоки, реагирующие между собой или с полимером, и тем самым модифицирующие и улучшающие эксплуатационные свойства полимера.

*На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ совместно с кафедрой химии Саратовского военного института биологической и химической безопасности разработана тест - методика определения анионных ПАВ в синтетических моющих средствах с использованием в качестве хромофорного реагента 2,6-дифенил-4-(диметиаминостирил)-пирилия с диапазоном определяемых концентраций 0.5 — 300 мг/л при высокой контрастности реакции ( $\Delta\lambda > 100$  нм).*

*В лаборатории газовой хроматографии химфака СПбГУ экспериментально подтверждено окисление простейших алкиларенов и соединений некоторых других классов в водных растворах растворенным кислородом воздуха при близких к нормальным условиям. На примере кверцетина, как одного из самых распространенных природных соединений, охарактеризованы кинетические закономерности окисления флавонолов кислородом воздуха в водных растворах в зависимости от рН.*

*В лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН разработана методика определения лития в металлоорганосилоксанах, основанная на разложении полимеров концентрированной серной кислотой по Къельдалю с последующим определением лития в минерализате методом пламенной атомно-эмиссионной*

спектрометрии. Измерение концентрации лития проводится в воздушно-ацетиленовом пламени без предварительного отделения осадка кремниевой кислоты. Методика успешно использована для одновременного определения лития и натрия из одной навески в металлоорганосилоксанах различного элементного состава и строения.

В кальциевой соли органической сульфокислоты, используемой при получении протонопроводящих мембран для топливных элементов, на CHNS-анализаторе Vario Microcube Elementar определены C, H, N и S благодаря высокой температуре сжигания образца в момент вспышки ( $\approx 1800^\circ\text{C}$ ), а также дальнейшему доокислению продуктов разложения при температуре  $1150^\circ\text{C}$  в присутствии кварца и корундовых шариков. Показано, что традиционное определение серы в этом соединении по методу Шёнигера приводит к заниженным результатам, что объясняется мешающим влиянием кальция при осадительном титровании сульфат-иона ацетатом бария в поглотительном растворе.

*На кафедре АХ МГУ* с использованием ВЭЖХ –МС с различными вариантами ионизации (электроспрей, химическая ионизация при атмосферном давлении) установлено, что спектр продуктов разложения несимметричного диметилгидразина в природных почвах и водах, в том числе при варьировании температуры, мало отличается при изменении условий и включает в себя устойчивые к дальнейшим превращениям 1-формил-2,2-диметилгидразин и 1-метил-1,2,4-триазол, а также 1,5,5-триметилформаза, диметилгидразоны, формальдегид, ацетальдегид, глиоксаль и некоторые другие продукты, склонные к последующим трансформациям в условиях объектов окружающей среды.

Предложен новый подход к характеристике стандартных образцов органических веществ и фармацевтических субстанций, основанный на прямом определении содержания основного компонента с использованием органического элементного анализа и сопоставлении результатов с данными косвенного хроматографического определения.



*В ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина* метод газовой хроматографии – масс-спектрометрии использован для определения несимметричного диметилгидразина, а также его производных, которые можно смыть с поверхности в неизменном виде; термодесорбционная масс-спектрометрия – для исследования хемисорбированных молекул; инициированная матрицей лазерная ионизация/десорбция с масс-спектроскопическим детектированием – для исследования лабильных и олигомерных соединений. Комплексное использование таких методов позволило идентифицировать широкий набор продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина, образовавшихся на поверхностях разного типа.

*Казанский государственный архитектурно-строительный университет.* Нелинейный метод регрессии на главные компоненты был применен для оптимизации состава гибридного композиционного материала строительного назначения.

**Резюме.** *Представленные результаты иллюстрируют в основном два направления исследований - совершенствование методов элементного анализа и анализ многокомпонентных систем. Разработаны и проанализированы стандартные образцы пара-хлоранилида тетрафторпропионовой кислоты и трифторметил-морфолинотиадиазола, которые по набору элементов не имеют мировых аналогов. Важное практическое значение имеют исследования по термолизу стабилизаторов полимеров. Работы выполнены на достаточно высоком уровне.*

### **Биологические и медицинские объекты, фармацевтические препараты**

*В Липецком ГТУ* разработаны пьезокварцевые иммуносенсоры для определения антител к ДНК. Показана возможность усиления сигнала иммуносенсора при определении антител к ДНК в сыворотке крови больных аутоиммунными заболеваниями (системная красная волчанка, ревматоидный артрит, гломерулонефрит), антимикробных сульфопрепаратов с применением золотых наночастиц.

#### *На кафедре АХ МГУ*

- выбраны условия для одновременного определения в моче с высокой селективностью и чувствительностью несколько важных для процесса

образования мочевого камня анионов: цитрата и изоцитрата, мочевой кислоты,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  – методом безреагентной ионной хроматографии;

- разработаны чувствительные методики определения лекарственных препаратов фенотиазинового ряда за счет направленного изменения кинетических параметров и субстратной специфичности пероксидазы в результате ее включения в полиэлектролитный комплекс природного полисахарида хитозана и в обращенные мицеллы анионного ПАВ – додецилсульфата натрия. Это позволило улучшить метрологические характеристики методик, разработанных на основе использования нативной пероксидазы.

**В Новосибирском ИОХе** методами ГХ/МС и ВЭЖХ в рамках разработанного подхода по индивидуально-групповому анализу низкомолекулярных природных соединений на основе хроматографических профилей и спектральных характеристик соединений получены данные по составу природных биологически активных композиций, выделенных из древесной зелени, древесины и коры пихты и лиственницы сибирской, стимулирующих иммунитет, рост и развитие растений. Методами хромато-масс-спектрометрии и ВЭЖХ получены хроматографические профили ("отпечатки пальцев"), масс- и УФ-спектральные характеристики лигнанов - биологически активных препаратов из пихты, лиственницы и лимонника, проведена идентификация основных компонентов лигнановых комплексов.

**На кафедре АХ Воронежского ГУ** проводятся исследования в области пьезосенсорного анализа аминокислот и витаминов. Для получения селективных сенсоров синтезированы полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) аминокислот и никотиновой кислоты. Отработаны методики определения глицина, глутаминовой и никотиновой кислот в лекарственных препаратах. Совместно с сотрудниками кафедры фармацевтической химии Воронежской медицинской академии им. Н.Н. Бурденко разработан потенциометрический сенсор, селективный к фенилаланину – для диагностики наследственного заболевания фенилкетонурии.

*На кафедре фармацевтической химии Воронежской государственной медицинской академии* разработана цифровая цветометрическая методика контроля белизны порошковых и таблетированных фармпрепаратов с применением сканера со слайд-адаптером. Совместно с кафедрой химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета разработана экстракционно-хроматографическая методика определения капсаициноидов и ионола в перцовых пластырях, содержащих анальгин, с использованием метода микроколоночной ВЭЖХ.

*На кафедре АХ Чувашияского ГУ* проведено фотогенерирование брома в водно-органических средах. Применение в качестве растворителей уксусной кислоты, этилового спирта и ацетона позволяет использовать фотохимический метод для определения малорастворимых в воде фармацевтических препаратов.

*На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ* разработаны методики экспрессного ионометрического определения биоприоритетных катионных и неионных ПАВ как лекарственных и вспомогательных веществ для анализа различных фармацевтических форм: спреев, жидких, таблетированных, различных кремов и мазей. Диапазоны определения содержаний 0.01 – 0.2 мг/мл (катионные ПАВ), 0.03 – 30 мг/мл (неионные ПАВ). Пределы обнаружения 0.005 мг/мл (катионные ПАВ), 0.01 мг/мл (неионные ПАВ).

*В Пятигорской Фармакадемии* главные усилия были направлены на разработку методов фармацевтического и токсикологического анализа. Для разработки новых и совершенствования существующих стандартов качества в практику фармацевтического анализа внедрен метод капиллярного электрофореза, с помощью которого выполнены фармакокинетические исследования новых лекарственных форм — триметазидина, таблеток амлодипин-биокома, галоперидол-биокома, зарегистрированных Росздравнадзором. Метод применен для анализа цветков бессмертника песчаного, травы клевера лугового, корневищ куркумы длинной, продуктов гидролиза молочнокислых бактерий.

Предложены методики определения

- суммы алкалоидов в семенах люпина продовольственного – источника фосфолипидов и легко усвояемого белка (экстракционно – фотометрическая).

Методика прошла экспертизу в системе Госстандарта и внесена в Государственный реестр;

- кислоты салициловой в субстанции салифена (фотометрическая);
- налидиксовой кислоты с применением ПАВ, обладающих солюбилизующей активностью.
- флупиртина в лекарственных формах и биологических жидкостях человека;
- сесквитерпеновых лактонов наземной части полыни австрийской и полыни сантониковой, салицилата в коре ивы белой (планарно-хроматографическая);
- $\alpha$ -токоферола в новом препарате «Масло из плодов калины» (жидкостная хроматография) (совместно с ЗАО «Алтайвитамины»). По результатам исследований издана монография «Масло калины и перспективы его применения в медицинской практике».

Разработаны методики анализа

- препарата «Диклофенак суппозитории ректальные» (совместно с ЗАО «Алтайвитамины»);
- новых лекарственных препаратов «Овесол», «Атероклефит жидкий экстракт», «Атероклефит капсулы», изучены физико-химические характеристики и числовые показатели масла семян амаранта метельчатого (совместно с ЗАО «Эвалар»);
- композиционной лекарственной формы, содержащей  $\beta$ -циклодекстрин, магния оксид, метилметионин сульфония хлорид и масло облепиховое. Выбранная технология позволяет получить смесь с достаточной сыпучестью, что открывает возможность получения комплексного препарата для лечения язвенной болезни;
- гидрофобных лекарственных веществ в мицеллярных растворах ПАВ. Изучены физико-химические поверхностные явления водорастворимого полисахаридного комплекса, полученного из цветков бархатцев распростёртых, на границе раздела фаз раствор-воздух;

С целью расширения ассортимента источников биологически активных веществ, совершенствования методов выделения интересующих компонентов, разработки методик стандартизации лекарственных форм изучен состав масла семян чёрной смородины (совместно с ЗАО «Алтайвитамины»), являющегося ценнейшим источником гамма-линоленовой кислоты; листьев и цветков сиды многолетней, корней хатмы тюрингенской, сухого экстракта корней алтея,

цветков и надземной части бархатцев распротёртых, травы вики обрубленной и вики изменчивой, травы топинамбура. Разработаны методики стандартизации усни длиннейшей; сиропа, содержащего экстракт родиолы розовой. Проведён гравиметрический и хроматографический анализ полисахаридов, содержащихся в чаге, и разработаны методики контроля их качества. Изучен аминокислотный состав водного экстракта полыни однолетней и василька восточного. Разработаны методы увеличения степени чистоты и технологического выхода пектина из свекловичных выжимок. Нормированы показатели качества масла касторового. Изучен жирно-кислотный состав липидной фракции грязи Тамбуканского озера.

Для оценки подлинности и стабильности мази и суппозиторий глюкозамина и глюкозамина с индометацином с бактерицидом использован метод тонкослойной хроматографии. Нормированы показатели качества нового биологически активного вещества триазопирима. Получены и идентифицированы комплексные соединения индия с глицином, фенилаланином, триптофаном, лейцином. Проведено исследование взаимосвязи структура-антиаллергическая активность в рядах производных 4-оксопиримидина и стирилхромона, логико-структурное обоснование иммуотропной активности в ряду 1,3-диазинов – 4.

Разработан состав, технология получения и стандартизации нового лекарственного препарата – стоматологической лекарственной плёнки, содержащей этакридина лактат и сок каланхоэ. Выбрана оптимальная основа для мази с бишофитом и глюкозамина гидрохлоридом. Предложен состав и способы качественного и количественного анализа детской противотуберкулёзной лекарственной формы – сиропа с этионамидом и пиридоксина гидрохлоридом. Разработана методика обнаружения, выделения из биологического материала и определения триметазидина, тиаприда, галоперидола, буторфанола, дифенгидрамина, прометазина. Проведён химико-токсикологический анализ фенитоина и фенобарбитала при совместном присутствии, тиаприда, галоперидола и буторфанола в смеси с другими психотропными веществами.

В институт стандартизации лекарственных средств представлен проект ФСП (фармакопейная статья предприятия).

Таким образом, в итоге НИР по данному направлению обнаружены и выделены новые биологически активные соединения природного происхождения, а

также синтезирован ряд новых веществ, обладающих широким диапазоном фармакологической и биологической активности, предложены новые альтернативные источники получения уже используемых соединений. Разработаны методики оценки качества препаратов, повышающие эффективность фармацевтического анализа. Разработана нормативная документация на методы стандартизации и продукцию, выпускаемую фармпроизводствами (41 фармакопейная статья). Усовершенствованы методики стандартизации D-глюкозаминогидрохлорида в субстанции и лекарственных формах.

*В лаборатории газовой хроматографии химфака СПбГУ* оптимизированы условия электрофоретического определения нейромедиаторов (биогенных аминов, ароматических кислот и аминокислот) с добавками 18-К-6 с использованием буферного электролита с  $\text{pH} < 7$  и  $\beta$ -ЦД – для разделения стероидов и аминокислот; установлено влияние ДДСН в качестве ион-парного реагента в режиме капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) для разделения, концентрирования и определения биогенных аминов. Разработан и рекомендован регламент пробоподготовки биологических жидкостей (моча, кровь, структуры мозга) для электрофоретического анализа, основанный на различных вариантах off-line концентрирования (жидкостная экстракция с этилацетатом и твердофазная экстракция (ТФЭ) на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{C}_{18}$ , со степенью экстракции  $\sim 80\%$ ). В ходе экстракции использованы закономерности, установленные при электрофоретическом разделении аналитов: влияние макроциклов и ион-парных реагентов на изменение их электрофоретических характеристик.

*В аналитической лаборатории ИХХ СО РАН* оценена возможность применения биосенсорной системы на основе *E.coli DH5af* (pMV132-arsR-ABS) и *X-gal* в качестве субстрата для определения суммарного содержания арсенит- и арсенат-ионов в биосубстратах человека (водные вытяжки волос, урине). Разработаны методики определения неорганических форм мышьяка в водной вытяжке из волос человека и в урине, а также оценены их метрологические характеристики: для волос  $C_{\min}=150$  мкг/г,  $Sr=0,50$ ; для урины:  $C_{\min}=100$  мкг/л,  $Sr=0,50$ . Оценена и продемонстрирована возможность создания на основе исследуемой биосенсорной системы реального чипа-биосенсора, предложен способ

его изготовления, хранения и практического применения в анализе вод и водных вытяжек волос.

*В Уральском ГЭУ* разработаны методики определения антиоксидантной активности плазмы, сыворотки крови и эритроцитарной массы методом потенциометрии с применением разработанного анализатора МПА-1. Правильность результатов потенциометрического метода оценки антиоксидантной активности плазмы и сыворотки крови подтверждена удовлетворительным совпадением с результатами общепризнанного фотометрического метода TAS (Randox). Разработана методики исследования антиоксидантной активности семенной жидкости, с помощью которой была установлена корреляция между антиоксидант/оксидантным состоянием и существующими группами патологий.

*На кафедре АХ Дальневосточного ГУ* предложена экспресс-методика определения подлинности некоторых цефалоспориновых антибиотиков 1–4 поколений. Исследована возможность применения природных цеолитов для концентрирования антибиотиков цефалоспоринового ряда для последующего их анализа методом ВЭЖХ. Подобраны условия определения левомецетина методом вольтамперометрии с использованием СУ электрода. Электровосстановление левомецетина протекает необратимо, вид вольтамперных кривых и четкость аналитического сигнала зависят от рН раствора. Разработана методика определения суммы дитерпеновых алкалоидов в *Acanitum kerense* с использованием титрования в неводном растворителе.

*На кафедре АХ Томского ГУ* предложена методика определения аскорбиновой кислоты и железа при совместном присутствии в фармацевтических препаратах методом инверсионной вольтамперометрии. Определение аскорбиновой кислоты проводится после ее выделения смесью  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (рН 3) с ЭДТА на стеклоуглеродном электроде на фоне ацетатного буферного раствора (рН 4). Область определяемых концентраций 2,5 – 40 мг/дм<sup>3</sup> с Sr = 3,4 – 19,5 % . Определение железа проводится после минерализации пробы на том же фоне в присутствии комплексона III в области концентраций 5 – 160 мг/дм<sup>3</sup> с Sr = 14 – 24 %.

*В Алтайском ГУ совместно с Университетом Ольборг в г. Эсбьерге (Дания)* методы многомерного анализа изображений использованы для оценки возраста жертв в судебной медицине. Работа "Применение методов анализа многомерных данных для классификации клеток крови" была доложена на 11-ой международной конференции по применению хемометрики в аналитической химии (САС-2008), на 6-м международном симпозиуме хемометрике (WSC-6), и принята к печати в журнал *Anal. Chim. Acta*

*В ИАП РАН* разработана переносная система экспресс-анализа микроорганизмов, в том числе особо опасных, в полевых условиях методом ПЦР-РВ. В систему входят: прибор для автоматической экстракции нуклеиновых кислот на основе пневмогидравлической схемы, обеспечивающий работу с микроорганизмами в полевых условиях, когда существует вероятность загрязнения образцов, полученных при выделении; экспресс-анализатор АНК-4, позволяющий обнаружить до четырех разных специфических фрагментов ДНК в каждой из четырех пробирок одновременно. Экспресс-анализатор АНК-4 по чувствительности и времени анализа (30 минут) не уступает зарубежным приборам SMART CYCLER фирмы CEPHEID (США) и Idaho Technology's фирмы LIGHTCYCLER (США), имеет меньший вес (около 5 кг), а главное, позволяет выполнять анализы в стандартных одноразовых пробирках. В систему экспресс-анализа входят наборы реактивов и адаптированные тест-системы молекулярной диагностики социально-значимых и особо опасных инфекционных болезней.

*В Институте клинической фармакологии НЦ экспертизы средств медицинского применения* разработано несколько хроматографических методик разделения оптически активных лекарственных препаратов (ментола, амлодипина, аминокислот и др.). Имеется положительное решение о выдаче в декабре 2008 г. патента на метод разделения препарата «Амлодипина бензилат». Проведены определения антиоксидантной активности ряда лекарственных препаратов на приборе Цвет Яуза 01-АА.

### **Пищевые продукты и корма**

*В НТЦ «Хроматография»* создана первая очередь банка данных содержания антиоксидантов в пищевых продуктах, напитках, БАДах и экстрактах



лекарственных трав, включающая около 600 наименований. Аттестована методика определения суммарного содержания антиоксидантов в жирорастворимых пробах, в частности, в растительных маслах, на приборе "ЦветЯуза-01-АА".

*На кафедре АХ Казанского ГУ* разработан новый подход к мультисенсорной оценке фруктовых соков и чая, основанный на системе «электронный язык», т.е. на совокупном анализе сигнала потенциометрических твердоконтактных сенсоров с тиакаликсареновыми рецепторами на маркерный ион Fe(III) или Ag(I), вносимый в предварительно разбавленный сок или экстракт чая. Для разделения образцов свежесжатых и пакетных соков использован метод главных компонент. Одним из основных факторов, определяющих различие соков и чая, является их антиоксидантная емкость. Определен характер влияния компонентов соков – органических кислот и природных антиоксидантов – на характеристики сигнала сенсоров на ионы Fe(III). Проведена классификация фруктовых соков и чая по различным критериям (происхождение, торговая марка, установление индивидуальных образцов). По данным линейного дискриминантного анализа успешность прогноза товарной марки сока и его происхождения составляет не менее 99.9%.

*В Воронежская ГТА* предложен способ экстракционно-хроматографического определения порчи кондитерских кремов, а также искусственных ароматизаторов в кондитерских изделиях и установления соответствия стандартам с применением мультисенсорного газоанализатора. Методом ВЭЖХ идентифицированы ароматобразующие компоненты творожной сыворотки и клубней натурального подсластителя якона, изучен углеводный и аминокислотный состав молочно-растительного экстракта якона. Разработан способ установления фальсификации и срока хранения сливочного масла с применением устройств типа <электронный нос> и <электронный язык>.

*На кафедре АХ Воронежского ГУ* разработан способ экстракционно-хроматографического определения фосфолипидного состава семян подсолнечника, подсолнечного масла и отходов от его производства. Методами ТСХ, УФ- и ИК-спектроскопии идентифицированы содержащиеся в исследуемых образцах свободные и связанные фосфолипиды. Совместно с Воронежским архитектурно-строительным университетом разработана методика экспрессного определения

качества молока и молочных продуктов с применением пьезосенсора, чувствительного к летучим кислотам над поверхностью молока. Продолжительность анализа по полной схеме с модификацией электродов и последующей регенерацией ячейки детектирования составляет 30 мин, без модификации - 5 мин. Время восстановления сорбента 1 - 2 мин. Количество анализов без обновления покрытий пьезорезонаторов – 400. Погрешность определения не более 5 %. Однако аналитический сигнал пьезосенсора носит нелинейный характер, поэтому в настоящее время методика пригодна лишь для полуколичественного анализа молока.

*На кафедре химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета* совместно с кафедрой фармацевтической химии Воронежской государственной медицинской академии, кафедрой органической химии Воронежской ГТА разработаны цифровые цветометрические методики с применением планшетного сканера со слайд-адаптером количественного определения цветности воды, пива, спирта, ликеро-водочных изделий, осветленных соков, водных и спиртовых экстрактов природных красителей, растительных масел. Показано, что эти методики мало уступают по метрологическим характеристикам фотоколориметрическим.

*На кафедре ФАХ Томского ПУ* разработаны методики инверсионно-вольтамперометрического определения хрома (6+) в биообъектах, форм селена в растительных экстрактах, лимонной кислоты в винах и виноматериалах, микроэлементов в волосах. Методики прошли метрологическую аттестацию, согласование и внесены в Федеральный реестр методик выполнения измерений, допущенных к применению в сфере государственного метрологического контроля и надзора.

*На кафедре ОНХ Саратовского ГУ* совместно с университетом г. Гент разработан тест-метод с визуальной детекцией определения охратоксина А в пиве. Метод включает иммуноаффинное концентрирование образца и последующее иммунохимическое определение охратоксина А в той же колонке. Предел обнаружения составляет 0,2 мкг охратоксина А в 1 л пива, что соответствует нормам, установленным в ЕС. На примере 37 образцов пива показано отсутствие ложно-отрицательных результатов. Результаты подтверждены сравнением со

стандартным методом (иммуноаффинная очистка и концентрирование с последующим определением методом ВЭЖХ-Фл).

*На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ* разработаны способы пробоподготовки и методики экспрессного ионометрического определения биоприоритетных неионных ПАВ в молочных продуктах: сухих сливках и глазированных сырках. Пересчет содержания эмульгаторов проводился на твин – 80 ( $Sr \leq 0.08$ ). Правильность определения контролировали методом «введено-найденно» (относительная погрешность  $\leq 4\%$ ).

**Фирмой «Люмэкс»** разработаны и аттестованы методики определения с использованием хроматографа «Люмахром»:

- дезоксиниваленола в пробах продовольственного зерна, мукомольно-крупяных изделий, комбикормах и сырье для их производства методом ВЭЖХ с фотометрическим детектированием;

- витамина К<sub>3</sub> (в форме менадиона) в премиксах, витаминных концентратах и кормовых витаминных добавках методом ОФ ВЭЖХ;

- подсластителей (ацесульфам К, сахарина, аспартама), консервантов (сорбиновой, бензойной кислот и их солей) и кофеина методом ВЭЖХ с фотометрическим детектированием.

Разработаны методики определения гистамина в рыбе и рыбопродуктах; патулина в плодоовощной продукции; меламина в пищевой продукции методом ВЭЖХ с использованием жидкостного хроматографа «Люмахром».

Разработана и аттестована методика определения ртути в пробах пищевых продуктов, продовольственного сырья, кормов, комбикормов и сырья для их производства атомно-абсорбционным методом с использованием анализатора ртути РА-915+ с приставкой ПИРО 915+. Использование специально разработанной приставки ПИРО 915+ позволяет анализировать широкий круг объектов без предварительной подготовки пробы и существенно снизить пределы обнаружения.

Разработаны и аттестованы методики определения ряда соединений в безалкогольных и алкогольных напитках с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель»:

- органических кислот, причем в методике существенно расширен перечень объектов анализа и число одновременно определяемых компонентов по сравнению с традиционно используемыми методами анализа, например. ВЭЖХ;

- синтетических пищевых красителей. Список определяемых компонентов содержит 13 синтетических красителей, в том числе не имеющих разрешения к использованию в России. Предложенная схема анализа позволяет одновременно определять их наличие или отсутствие, а также содержание в напитке;

- катионов (калия, натрия, магния и кальция), что важно для контроля качества готового напитка и продукции в ходе технологического процесса;

- сорбиновой, аскорбиновой, бензойной кислот и их солей, ацесульфам К, сахарина и кофеина;

- одновременного определения четырех ароматических альдегидов в коньяках и коньячных спиртах. Методика позволяет оценить подлинность напитков.

Создано методико-метрологическое обеспечение для комплексного подхода к определению показателей качества и безопасности напитков с использованием метода капиллярного электрофореза. В его основу положены разработанные методики определения неорганических катионов, органических кислот, красителей, консервантов, подсластителей, ароматических альдегидов и фенолкарбоновых кислот, витаминов, аминокислот, хмелевых и горьких пивных кислот. Наличие или отсутствие, а также содержание этих компонентов позволяют определять подлинность напитков, проводить корреляцию со вкусом конечного продукта и выявлять фальсификаты.

*В Кубанском ГУ* рассмотрена возможность пересчета величины антиоксидантной активности, выраженной относительно различных веществ-стандартов. Изучались спектрофотометрические и электрохимические характеристики алкогольной продукции (красных сухих вин и коньяков) с целью получения интегральных уравнений ее качества. Установлена зависимость величины антиоксидантной активности сухих красных вин от суммарных концентраций лейкоантоцианов, фенольных соединений и цветовой характеристики (оттенка). Уравнение характеризуется небольшим значением коэффициента Дарбина-Уотсона и малой серийной корреляцией (0.021), что

свидетельствует о независимости наблюдаемых значений, а также об адекватности модели изучаемому процессу. Установлена зависимость возраста коньяка от редокс-потенциала, рН и удельной электропроводности. Проведен сопоставительный анализ коньячной продукции по электрохимическому и спектрофотометрическому уравнениям качества.

*Резюме.* В 2008 г. анализ пищевых продуктов и кормов направлен, в основном, на установление их биологической ценности, степени безопасности, аутентичности и фальсификации. Для решения поставленных задач применялись хроматографические (ВЭЖХ, ТСХ), электрохимические (потенциометрия, инверсионная вольтамперометрия), сенсорометрические (потенциометрические и пьезокварцевые сенсоры), спектральные (УФ, ИК, ААС), иммунные методы анализа и капиллярный электрофорез. Для обработки данных применялись современные методы получения информации об объекте анализа (линейный дискриминантный анализ, цветометрия, аналитические устройства с искусственным интеллектом – «электронный нос», «электронный язык»).

Разработаны новые способы пробоподготовки продуктов с применением иммуноаффинного концентрирования, жидкостной экстракции, пиролиза. Разработаны способы и методики определения неионогенных ПАВ (молочные продукты); синтетических красителей, искусственных ароматизаторов (кондитерские изделия), ароматобразующих компонентов (творожная сыворотка); ртути, дезоксиниваленола, витамина К<sub>3</sub>, подсластителей и консервантов (корма, сельскохозяйственное сырье, витаминные концентраты и премиксы, неорганических катионов, органических кислот, красителей, консервантов, подсластителей, ароматических альдегидов и фенолкарбоновых кислот, витаминов, аминокислот, хмелевых и горьких пивных кислот, антиоксидантов).

Представлены исследования НТЦ «Хроматография», фирмы «Люмекс», кафедр аналитической химии (общей и неорганической химии) классических университетов (Казань, Воронеж, Саратов), Томского политехнического университета, Воронежской технологической академии, кафедры химии Воронежского архитектурно-строительного университета).

Все научно-практические исследования выполнены впервые и соответствуют современному уровню развития методов анализа и пробоподготовки пищевых продуктов и кормов.

Не проводятся или не декларируются работы по исследованию генетически модифицированной продукции.

## **Природный газ, нефть и нефтепродукты**

*РГУ нефти и газа совместно с ГЕОХИ РАН.* Наличие металлов в бензинах обусловлено присутствием присадок на основе металлоорганических соединений, таких как ферроцен, метилциклопентадиенилтрикарбонилмарганец, повышающих октановое число автомобильного топлива. Разработан экспресс-метод оценки качества товарных бензинов с помощью индикаторной полоски из модифицированного наполненного волокна, компоненты которого реагируют на присутствие в бензине фальсифицирующих добавок. Исследованы зависимости интенсивности окраски волокна и длины окрашенной зоны от содержания металла в углеводородной модельной смеси, а также от концентрации раствора индикатора, которым пропитывались волокна. Метод позволяет в течение 1-2 минут оценить качество топлива в полевых условиях. Изучены формы и состояния окисления железа, марганца и свинца в модельных углеводородных системах (гексан-толуол) с ферроценом, метилциклопентадиенилтрикарбонилмарганцем, ацетатом свинца (II). Проведен поиск модификаторов сорбентов тест-средств из числа аналитических реагентов на железо, марганец и свинец, выявивший в качестве эффективных индикаторов гексацианоферрат калия (II), о-фенантролин, дитизон и тиомочевину. Оптимизированы условия модификации сорбентов (температура и время сушки, pH раствора модификатора, состав углеводородной фазы, содержащей металл). На основе проведенных исследований разработаны экспресс-методы качественного и количественного определения железа, марганца[1] и свинца[2] в автомобильных бензинах.

*Совместно с МГУ* эффекты ингибирования бактериальной люминесценции химическими соединениями использованы для создания тестов на соли железа и ферроцен в вводно-органических средах. Компонентами органической среды выбраны этанол, изопропанол и гексан. В работе был использован генно-

инженерный штамм *Escherichia coli*, трансформированный плазмидой, содержащей *lux*-оперон *CDABE* из люминесцентных морских бактерий *Photobacterium leiognathi* (биосенсор “Эколюм”). Изучено действие этанола, изопропанола и гексана на интенсивность биолюминесценции биосенсора. Действие ферроцена и солей железа исследовали в модельных системах при их добавлении в различных концентрациях к растворителям. Получены концентрационные калибровочные кривые и изучены временные параметры взаимодействия с биосенсором.

**Лаборатория концентрирования ГЕОХИ РАН.** Определение следовых концентраций неорганических компонентов в нефти позволяет идентифицировать место её происхождения и оптимизировать способы её переработки. Обзор международных стандартных методов определения металлов в нефти и остаточных нефтепродуктах показал, что все эти методы предназначены для определения ограниченного круга элементов при их концентрации не менее 0,1 мг/кг и требуют дополнительных сложных процедур пробоподготовки. Методов концентрирования микропримесей неорганических компонентов из нефти не существует. Предложен не имеющий аналогов способ концентрирования микропримесей неорганических компонентов из нефти и нефтепродуктов (масел и дизельного топлива) с использованием метода жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой. Удерживание системы нефтепродукты – растворы кислот во вращающихся спиральных колонках (ВСК) определяется физико-химическими свойствами природных углеводородов, а также гидродинамическими и конструкционными параметрами прибора. Концентрирование неорганических компонентов может проводиться в малые объемы (до 10 мл) растворов различных кислот, удерживаемых в ВСК в качестве неподвижной фазы. Объем прокачиваемых через ВСК нефтепродуктов может варьироваться от нескольких десятков миллилитров до литров в зависимости от содержания определяемых веществ и предела обнаружения используемых методов детектирования. Детектирование определяемых веществ проводят методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Выбраны оптимальные условия концентрирования микропримесей металлов (в том числе редкоземельных элементов) при анализе нефтей Западносибирских месторождений. Полученные данные позволяют

предложить использование ВСК в качестве уникального инструмента пробоподготовки при анализе природных углеводородов.

**Фирмой «Люмэкс»** предложен метод определения ртути в нефти и нефтепродуктах, основанный на термической атомизации содержащейся в пробе ртути (в приставке «**ПИРО-915+**») и последующем ее определении методом беспламенной атомной абсорбции с использованием **анализатора ртути «РА-915<sup>+</sup>»**. Высокая селективность анализатора «РА-915<sup>+</sup>» с зеемановской коррекцией неселективного поглощения позволяет определять ртуть в пробах сложного состава без накопления ртути на сорбенте (без пробоподготовки).

**ООО «ВНИИГАЗ»**. Метанол в сжиженном углеводородном газе (СУГ) является нежелательной примесью, поэтому его содержание жестко регламентируется. Применяемые в настоящее время методы прямого газохроматографического определения метанола в СУГ не отвечают современным требованиям. Разработана методика ГХ определения метанола с его предварительным концентрированием в водную фазу в пробоотборнике. В качестве отправной точки принят метод определения метанола в сжиженных нефтяных газах УОР 569. Сущность метода заключается в экстрагировании метанола водой, которую вводят в пробоотборник, содержащий известное количество пробы СУГ или широкой фракции легких углеводородов. Давление воды, превышающее исходное давление в пробоотборнике с пробой, создают с помощью гелия. Для полной экстракции метанола достаточно соотношение масс воды и пробы, равное 0,5. Полученный экстракт перед проведением анализа можно разбавлять до 20-30 раз. Диапазон определяемых концентраций метанола в СУГ – от  $1 \cdot 10^{-4}\%$  до 1,5% масс.

Основные достоинства разработанной методики:

- За счет проведения стадии предварительного концентрирования на хроматограмме достигается полное отделение пика метанола от пиков углеводородных компонентов и значительно повышается чувствительность его определения.
- Метанол экстрагируется из всего объема пробы, а также с поверхности контейнера, на которой он может адсорбироваться при определенных



условиях. При этом в экстракт полностью переходит метанол, который составляет основную долю нелетучего остатка СУГ, получаемого в дочерних обществах ОАО «Газпром».

Разработанная методика положена в основу СТО «Газпром» «Конденсат газовый стабильный, широкая фракция легких углеводородов, сжиженные углеводородные газы. Определение метанола методом газовой хроматографии».

**В ЦЛАВ ГЕОХИ РАН** разработаны ЭТААС - и АЭС/ИСП/- методики определения ванадия и никеля (от  $0,05 \cdot 10^{-4}$  % и выше) в нефтях различных нефтегазовых бассейнов.

Пробы нефти (навески от 10 до 100 мг) минерализовали в аналитических автоклавах «Анкон-АТ-2» в смеси  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Определение Ni и V содержанием ( $0,05 \cdot 10^{-4}$  –  $n \cdot 10^{-3}$ ) % проводили методом ЭТААС (Перкин-Элмер 3030Z, графитовая печь HGA-600). »,  $S_r = 0,07$ . При содержании V и Ni выше  $n \cdot 10^{-3}$  % определение проводили методом АЭС/ИСП на модернизированном полихроматоре ICAP-9000 (ФЭУ заменены фотодиодными линейками фирмы ВМК «Оптоэлектроника»). Правильность методики проверяли сравнением полученных данных с результатами РФА - метода (при содержании Ni и V на уровне  $0,1 \cdot 10^{-4}$  % методом «введено-найдено»; на уровне  $n \cdot 10^{-3}$  % (АЭС-ИСП) - 0,05 %. Определено содержание Ni и V в образцах нефти и конденсатов месторождений Волго-Уральской нефтегазовой провинции, севера Западно-Сибирского и Тимано-Печорского нефтегазоносных бассейнов; установлены закономерности распределения Ni и V в этих системах.

**Во «ВНИИМ им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА»** разработан метод выбора соответствующих маркеров, на основании результатов анализа которых можно делать заключение об идентичности анализируемых проб, а именно: общий профиль хроматограммы, соотношение углеводородов C17 и C18 с фетаном и пристанном, профиль полиароматических углеводородов (включая алкилнафталины и др.), профили серосодержащих гетероциклических соединений и др. Проведены исследования соответствующих характеристик в различных режимах хранения и процессах выветривания нефтей и нефтепродуктов. Как результат, в 2009г. будет сформирована база данных по профилям основных маркеров в различных типах нефти и нефтепродуктов (масла, мазуты,

автомобильные и авиа топлива и др.) и будут разработаны нормативные документы, где будут изложены рекомендуемые принципы проведения анализов. Необходимость решения задачи определения источников загрязнений связана с загрязнением окружающей среды нефтепродуктами, в том числе эта задача решается при криминалистических расследованиях, когда важно определить источник происхождения образца. Данный метод разработан в развитие подходов, изложенных в документации ASTM, и применяемых в США.

**В Кубанском ГУ** с целью определения возможности использования для анализа и очистки промышленных и сточных вод от дизельного топлива, керосина, бензинов исследованы сорбционные свойства нефтесорбентов на основе природных алюмосиликатов, содержащих некоторое количество гидрофобизирующих добавок, - Новосорб и НЕС -, а также материалов на основе графита – СТРГ (сорбент на основе терморасширенного графита) и УСВР (углеродная смесь высокой реакционной способности). Сорбционную активность образцов по отношению к каждому из нефтепродуктов исследовали в статических условиях. Остаточное содержание загрязнителей контролировали флуориметрическим методом и методом газовой хроматографии. Использование программированного нагрева колонки позволило определить не только общее содержание НП в пробах, но и оценить распределение углеводородов по температурам кипения и числу атомов углерода в молекуле. После сорбции бензинов НЕС в растворе остаются значительные количества углеводородов  $C_7$ – $C_{10}$ , УСВР в аналогичных условиях эффективно извлекает практически все компоненты бензинов. Что касается дизельного топлива, то после сорбции его УСВР в растворе детектируются лишь небольшие концентрации углеводородов  $C_{13}$ – $C_{15}$ , степень очистки на НЕС гораздо ниже и одинакова по отношению ко всем компонентам. Подобные закономерности прослеживаются и в сорбционных процессах при использовании Новосорба и СТРГ. Исследования динамики сорбции нефтепродуктов в водных эмульсиях показали, что с увеличением времени контакта сорбента с эмульгированными нефтепродуктами их содержание в воде уменьшается по отношению к исходному раствору неодинаково. Высокая эффективность УСВР и СТРГ при поглощении нефтепродуктов обусловлена прежде всего тем, что они обладают чрезвычайно развитой удельной

поверхностью, олеофильностью материала по отношению к неполярным молекулам, а также высокой активностью самих наноструктурных комплексов.

## **Объекты окружающей среды**

### **Воды**

*На кафедре АХ МГУ* разработан метод проточного сорбционно-ВЭЖХ определения ряда ПАУ в природных и питьевых водах. Сорбционное концентрирование позволяет снизить пределы обнаружения семи ПАУ на 4 – 4,5 порядка по сравнению с прямым хроматографическим определением. Время сорбционно-хроматографического определения не превышает времени прямого ВЭЖХ определения.

Разработаны прямой и сорбционно-атомно-абсорбционный методы определения растворенных и взвешенных форм Cd, Pb и Tl в морских и речных водах, включающие стадию озоления твердых матриц (взвесь или взвесь + концентрат) в системе тигель – стержень и последующую одновременную атомизацию термомодифицированной пробы и конденсата летучих компонентов. Для анализа этих матриц предложен трехкамерный графитовый электротермический атомизатор "тигель – ячейка – стержень" с двумя зонами испарения и общей изотермической аналитической зоной, независимо нагреваемыми. Предложенный подход позволяет улучшить метрологические характеристики результатов определения летучих металлов в образцах с высоким содержанием органического вещества.

Разработана методика сорбционно-люминесцентного определения цинка с использованием силикагеля силохром 60, модифицированного 8-гидроксихинолином. Методика применена для определения цинка в речной воде (р. Инсар), сточных водах ТЭЦ-2 и ОАО СТЗ, промывной воде гальванического цеха ОАО СТЗ.

*В Нижегородском ГУ* с использованием хроматографа "844 UV/VIS Comract IC", снабженного постколоночным реактором и фотометрическим детектором, разработана методика определения высокотоксичных бромат-ионов в воде различного происхождения. Предел обнаружения бромат-ионов составляет

0,5 мкг/л, рабочий диапазон – 1–20 мкг/л, суммарная погрешность определения – 5–10 %. Достигнутые параметры находятся на уровне мировых. Проведен анализ питьевых столовых, минеральных вод и вод других типов на содержание бромат-ионов. Концентрация бромат-ионов в образцах вод, прошедших обеззараживание озонированием, находится в диапазоне 4 – 15 мкг/л. ПДК для бромат-ионов, согласно рекомендациям ВОЗ, составляет 10 мкг/л.

*В аналитической лаборатории ИНХ СО РАН* разработана методика одновременного определения хлорид-, бромид-, иодид-, сульфат-, нитрат-, нитрит-, фторид- и фосфат-ионов в природных водах с применением метода капиллярного электрофореза с косвенным фотометрическим детектированием (254 нм). Для снижения пределов обнаружения бромид- и иодид-ионов применен оригинальный прием – стэкинг большого объема пробы при необращенном электроосмотическом потоке. В качестве ведущего электролита использована смесь, содержащая хромат-ион, диэтанолламин и тетрабутиламмония гидроксид. Пределы обнаружения анионов в слабоминерализованных водах составили 0,05-02 мг/л, относительное стандартное отклонение 10-15%. Для вод с высоким содержанием хлорида предложен вариант химической дериватизации иодид-иона в иодат для обеспечения разделения пары хлорид-иодид с близкими значениями электрофоретических подвижностей.

*На кафедре АХ Чувашского ГУ* предложен способ определения сурьмы в природных и сточных водах, основанный на селективном поглощении стибина спиртовым раствором частично окисленного дифенилкарбазида. Предел обнаружения сурьмы составляет 12 мкг в 100 мл пробы. Разработан способ определения мышьяка в присутствии сурьмы в природных и сточных водах, заключающийся в отгоне гидридов через последовательно присоединенные поглотительные ячейки. В первой происходит селективное поглощение стибина спиртовым раствором частично окисленного дифенилкарбазида, во втором – взаимодействие арсина с фотогенерированным йодом. Предел обнаружения мышьяка по изменению силы тока составляет 0,06 мкг/10 мл, по изменению времени генерации – 0,001 мкг/10 мл пробы.

*На кафедре АХ Дальневосточного ГУ* изучена возможность концентрирования микроэлементов (Cu, Zn, As) природных вод цеолитом,

сорбентом естественного происхождения. Проведено сорбционное связывание изучаемых элементов на цеолите в статическом режиме с атомно-абсорбционным окончанием. Получен рентгено-флюоресцентный спектр цеолита, дающий представление о его элементном составе. Показана необходимость химической модификации цеолита (перевода в катионную форму) с целью его использования в качестве сорбента при анализе природных вод.

**В лаборатории органических реагентов ГЕОХИ РАН** для оценки техногенного загрязнения окружающей среды разработаны методы определения Cr(VI), Bi(III) и V(V) с пределом обнаружения 5, 30 и 40 нг/мл соответственно с применением органических реагентов и волокнистых, наполненных ионообменниками, сорбентах. Для определения висмута предложена система висмут–йодид-ПАНВ-АВ-17-ПАР (4-(2-пиридилазо)резорцин). Разработана методика сорбционно-спектроscopicкого определения 0.04÷0.4 мг/л висмута в пресных водах с пределом обнаружения 0.03 мг/л и  $s_r < 0.2$ . Для одновременного определения при совместном присутствии ванадия(V) и хрома(VI) в качестве носителя для концентрирования предложено полиакрилонитрильное волокно, наполненное анионообменником АВ-17. После сорбции элементов осуществляется последовательное детектирование на твердой фазе по цветным реакциям комплексообразования ванадия с 8-оксихинолин-5-сульфо кислотой и затем хрома с 1,5-дифенилкарбазидом. Разработана методика сорбционно-спектроscopicкого определения в динамическом режиме 0.04÷0.4 мкг/мл V(V) и 0.01÷0.05 мкг/мл Cr(VI) при соотношениях V:Cr=1:1÷10:1. Методика апробирована при анализе водопроводной воды. Предварительной пробоподготовки не требуется.

**Лаборатория радиохимии ГЕОХИ РАН.** Для плутония характерно сложное химическое поведение в водных растворах, благодаря возможности одновременного существования его форм в четырёх состояниях окисления - Pu(III, IV, V и VI). На формы плутония в природных водах и нейтральных технологических растворах в значительной степени влияют процессы гидролитической полимеризации, приводящие к образованию истинных или псевдоколлоидов. Последние обеспечивают его «коллоидный», то есть ускоренный транспорт. Таким образом, плутоний, при его высокой токсичности, большом периоде полураспада и преобладающем содержании по отношению к

трансплутониевым элементам в техногенных и природных объектах, является наиболее опасным актинидом по экологическому воздействию на объекты окружающей среды. В лаборатории радиохимии ГЕОХИ РАН показано, что в водных растворах с  $\text{pH} \sim 1-3$  полимерный  $\text{Pu(IV)}$  при концентрациях  $10^{-2}-10^{-3}$  М со временем диспропорционирует, образуя ионы  $\text{Pu(III)}$  и  $\text{Pu(VI)}$ . Появляющийся  $\text{Pu(III)}$ , связывается гидроксильными группами полимерного  $\text{Pu(IV)}$ , а  $\text{Pu(VI)}$  находится в растворе в ионном состоянии, несвязанном гидроксил-группами полимерного  $\text{Pu(IV)}$ . В указанных условиях  $\text{Pu(IV)}$  в растворе находится на 99,6% в полимерной форме с размерами от 220 до 1,5 нм. Формы с размерами  $< 1,5$  нм составляют 0,4% от количества  $\text{Pu(IV)}$  в растворе. Увеличение  $\text{pH}$  до  $\sim 8$  и снижение концентрации плутония до  $10^{-5}-10^{-8}$  М приводит к укрупнению полимеров  $\text{Pu(IV)}$  и  $\sim 91\%$  его количества имеют размеры  $> 220$  нм. При содержаниях полимерного  $\text{Pu(IV)}$  от  $10^{-5}$  до  $10^{-8}$  М в растворах с  $\text{pH} \sim 8$  процессов его диспропорционирования не наблюдается. При снижении концентрации от  $10^{-8}$  до  $10^{-11}$  М полимерный  $\text{Pu(IV)}$  переходит в слабополимеризованные формы  $\text{Pu(IV)}$ . Установлено, что плутоний не существует в форме  $\text{Pu(V)}$  в растворах с  $\text{pH} \sim 8$  при его содержаниях от  $10^{-5}$  М до  $10^{-8}$  М,  $\text{Pu(V)}$  диспропорционирует, превращаясь в совместную полимерную структуру  $\text{Pu(IV)}$  и  $\text{Pu(VI)}$ . В отсутствие полимерного  $\text{Pu(IV)}$  в аналогичных условиях  $\text{Pu(VI)}$  медленно гидролизует, образуя в растворе собственные полимерные формы. Полученные результаты дают экспериментально обоснованные представления о формах нахождения плутония, обеспечивающих его миграцию в подземных и поверхностных природных водах.

*Фирмой «Люмэкс»* разработаны и аттестованы методики определения массовой концентрации растворенных форм и валового содержания элементов (алюминия, бария, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, лития, марганца, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, стронция, титана, хрома, цинка) в пробах природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектроскопии, а также массовой концентрации ртути в пробах природной, питьевой и сточной воды с использованием атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией «МГА-915».

*На кафедре АХ Томского ГУ* исследована сорбция фенола (0,01-0,25 мг/мл) и щавелевой кислоты ( $1 \cdot 10^{-3}$ - $2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л) из водных растворов природными сорбентами – верховым и низинным торфами Орловского месторождения Томской области и активированным углем. Определена полная обменная ёмкость  $\text{ПОЕ}(\text{H}^+)$  верхового (3,7 ммоль/г) и низинного (6,7 ммоль/г) торфа, а также  $\text{ПОЕ}(\text{OH}^-)$  верхового (2,2 ммоль/г) и низинного (1,2 ммоль/г) торфа. Показано, что с увеличением рН раствора (1 - 10,5) сорбционная способность торфа и активированного угля снижается; увеличение количества сорбента (0,1-3,0 г) сопровождается снижением остаточного содержания фенола и щавелевой кислоты в растворе. Высказано предположение, что сорбция щавелевой кислоты активированным углем сопровождается окислительно-восстановительной реакцией, происходящей между ней и поверхностью сорбента, что согласуется с результатами ИК спектроскопии (НПВО). Показана возможность извлечения фенола низинным торфом до 50%, щавелевой кислоты активированным углем до 100%.

*На кафедре ОНХ Саратовского ГУ совместно с университетом г. Кордова (Испания)* разработан подход к проведению твердофазной экстракции ибупрофена и напроксена из сточных вод на основе образования смешанных надмолекулярных агрегатов. Экстракция основана на формировании гемимицелл додецилсульфата натрия на поверхности оксида алюминия. Образование агрегатов додецилсульфат натрия – аналит описывалось моделью псевдофазного разделения. Анализируемый объем составил 0,75 - 1 л. При использовании ВЭЖХ-УФ предел обнаружения составил 0,8 и 9 нг/л в случае ибупрофена и напроксена, соответственно. Разработанный метод был использован для анализа реальных образцов сточных вод. Показано, что содержание ибупрофена варьируется в пределах 0,4 – 7,4 г/л, напроксена - 0,2 – 3,3 г/л. *Совместно с техническим университетом г. Мюнхена* разработан неинструментальный тест определения пирена в образцах природной и питьевой воды. Метод основан на проведении прямого конкурентного иммуноферментного анализа при использовании в качестве твердой подложки бромцианактивированной сефарозы. Сефарозу с привитыми специфическими поликлональными антителами помещали внутрь колонки для твердофазной экстракции и пропускали анализируемый образец. Незаполненные места

связывания антител детектировали с помощью конъюгата 1-пиренбутановой кислоты с пероксидазой хрена. Время детектирования составило 4 минуты после добавления хромогенного субстрата. При этом визуально детектировали развитие окраски для отрицательного образца. В случае присутствия пирена в концентрации выше предела обнаружения, составлявшего 40 нг/л (положительный образец), окраска не развивалась. Общее время проведения анализа составило 15 мин для 6 образцов. При анализе искусственно загрязненных образцов ( $n = 175$ ), было установлено, что количество ложно-отрицательных образцов составляет 1.2%, ложно-положительных - 4.6%. Показано отсутствие мешающего влияния со стороны других полициклических ароматических углеводородов (нафталин, флуорантен, фенантрен, антрацен, бензо[а]пирен) при концентрации до 20 нг/мл (500-кратный избыток). Тест апробирован на образцах речной, водопроводной, питьевой бутилированной воды и снега и показал полное совпадение с результатами ВЭЖХ-Фл.

**В лаборатории химических сенсоров и определения газообразующих примесей ГЕОХИ РАН** выявлена возможность использования химически модифицированных наночастиц серебра в качестве сорбента для концентрирования пирена из разбавленных водных растворов ( $C = 5 \cdot 10^{-10} \div 10^{-6}$  г/мл). Это позволяет проводить люминесцентное определение содержания пирена непосредственно в анализируемых растворах. Степень извлечения пирена данным сорбентом из водных растворов с различным содержанием пирена лежит в пределах 96-99%. Коэффициент распределения пирена при сорбции высок ( $\lg D \sim 6$ ), что характерно для гидрофобных сорбентов, обычно используемых для сорбции приоритетных ПАУ. Коэффициент концентрирования также характеризуется высоким значением  $\sim 10^5$ .

**В Воронежской ГТА** разработан способ экстракционно-хромато-сканерометрического определения сульфазокрасителей в очищенных сточных водах.

**На кафедре АХ и ХЭ Саратовского ГУ совместно с кафедрой химии Саратовского военного института биологической и химической безопасности** разработана методика определения перхлорат-ионов в природных водах и водных почвенных вытяжках, по диапазону определяемых содержаний (10 — 2000 мкг/л) не



уступающая длительным и трудоемким экстракционно- фотометрическим методикам.

**В Удмуртском ГУ** изготовлены стандартные образцы для контроля состава воды природной и сточной. Проведена метрологическая аттестация образцов с участием аналитических лабораторий Удмуртской Республики в ходе проведения межлабораторных сравнительных испытаний. Образцы являются многокомпонентными сухими смесями, по составу приближенными к реальным объектам. Результаты, полученные в ходе аттестации, позволяют применять эти образцы для внешнего и внутреннего контроля качества результатов измерений в экоаналитических лабораториях.

**В Воронежском госагроуниверситете на кафедре химии факультета агрохимии, почвоведения и экологии** проведены исследования по выбору условий осаждения цитрата кальция из маточных растворов, получаемых при производстве цитрата натрия. Изучены три образца маточных растворов, взятых на разных стадиях получения цитрата натрия. Определены их качественный и количественный состав. Показано, что при многократном упаривании маточных растворов в ходе технологического процесса в них накапливаются загрязняющие ионы (в наибольшем количестве хлорид-ионы), происходит осмоление этих растворов, на что указывает повышение оптической плотности. Установлено, что в температурном диапазоне 70-90°C степень извлечения цитрат-ионов из маточных растворов достигает 90% и практически не зависит от времени созревания осадка в интервале 15-180 минут.

### **Воздух**

**В лаборатории газовой хроматографии химфака СПбГУ** усовершенствован вариант определения летучих примесей атмосферного воздуха и воздуха замкнутых помещений на уровне 1 – 0.1 ppb, включающий предварительное концентрирование определяемых веществ на сорбенте и их последующую термическую десорбцию. Отличительной особенностью нового варианта является разделение процедур нагрева и десорбции, а также возможность проведения полной и частичной десорбции примесей с сорбентов.

Разработана методика количественного определения алифатических спиртов C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> в воздухе производственных помещений, основанная на равновесном

концентрировании примесей в воде и последующем газохроматографическом анализе водного концентрата с использованием капиллярных колонок. Метод не требует измерения объема отбираемого воздуха и позволяет определять концентрации на уровне  $0.1 \text{ мг/м}^3$ .

**В НИИ БЖД Башкортостана** разработаны методики газохроматографического определения алкилфенолов в атмосферном воздухе ( $0,01-1 \text{ мг/м}^3$ ) и воздухе рабочей зоны ( $0,1-50 \text{ мг/м}^3$ ), а также алифатических аминов ( $C_7-C_{20}$ ) в природных поверхностных и сточных водах с предварительной дериватизацией N-метил-бис(трифторацетамидом) по реакции ацилирования в концентрационных диапазонах поверхностных вод от  $10^{-4}$  до  $1 \text{ мг/л}$ , сточных вод от  $10^{-3}$  до  $1 \text{ мг/л}$ .

#### **Почвы, донные отложения**

**На кафедре АХ МГУ** разработан способ определения суммарного содержания хлорорганических соединений в почве и твердых матрицах, основанный на сверхкритической флюидной экстракции и анализе всего концентрата. Проведено сравнение методов извлечения ПАУ из почв. Найдено, что перемешивание и воздействие ультразвука оказывают одинаковое влияние на извлечение ПАУ. Наиболее важным фактором является многократность экстракции, которая реализуется при использовании аппарата Сокслета. Сопоставлен ряд сорбентов для твердофазной экстракции ПАУ из воды, наилучшие результаты получены с использованием сорбента Strata C18-E.

Изучена трансформация несимметричного диметилгидразина (НДМГ) при его проливах на почву. Подтверждено образование продуктов разложения НДМГ (диметилгидразид муравьиной кислоты, диметиламина, диметилгуанидина, 1-метил-1,2,4-триазола, тетраметил-2-тетразена). Выбраны оптимальные схемы пробоподготовки, обеспечивающие экспрессное и количественное извлечение определяемых компонентов, оптимизированы условия хроматографического разделения и масс-спектрометрического детектирования. Разработаны и метрологически аттестованы методики определения перечисленных продуктов разложения НДМГ.

**Фирмой «Люмэкс»** разработаны методики анализа почв, донных отложений и осадков биологических очистных сооружений на содержание водорастворимых

форм неорганических катионов (аммония, щелочных и щелочноземельных металлов) и анионов (хлоридов, нитратов, нитритов, сульфатов, фосфатов, фторидов) методом капиллярного электрофореза.

Предложена методика по определению массовой доли ванадия, кадмия, цинка, кобальта, меди, марганца, никеля, свинца, мышьяка, хрома, сурьмы, ртути в пробах почв, грунтов и донных отложений методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием МГА-915. В зависимости от поставленной задачи возможно определение подвижных, кислоторастворимых или валовых форм элементов.

**В аналитической лаборатории ИИХ СО РАН** оценены метрологические характеристики методики прямого определения химических форм ртути  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{HgCH}_3^+$  и  $\text{HgS}$  с применением термического анализа с атомно-абсорбционным детектированием, а именно: пределы обнаружения 0,07; 0,035 и 0,02 мкг/г; относительные погрешности определения 0,14; 0,25 и 0,18, соответственно. Разработанная методика была применена для изучения трансформации ртути в твердом веществе Урского хвостохранилища (Кемеровская обл.).

**В Новосибирском ИОХе** выполнен термический анализ гуминовых кислот, выделенных из поверхностных слоев верховых и переходных торфов Нефтеюганского, Октябрьского и Белоярского районов Ханты-Мансийского АО разного ботанического состава и степени разложения. Получены данные о существенных различиях в абрисе кривых ДСК и величине тепловых эффектов, что при наличии достаточной выборки образцов может быть использовано для диагностики гуминовых кислот различного происхождения.

### **Некоторые результаты прикладных исследований**

**В Новосибирском ИОХ СО РАН** в рамках российско-корейско-монгольской экспедиции совместно с сотрудниками БИП СО РАН, Института геоэкологии АН МНР и Корейского института окружающей среды по проекту "Интегрированная модель управления водными ресурсами в бассейне р. Селенга" проведено детальное обследование поверхностных вод и донных осадков бассейна р. Селенга на территории Монголии (западное и юго-западное направление от г. Улан-Батор) и Бурятии. Целью экспедиционных работ являлась оценка уровня источников и

ареалов техногенного загрязнения экосистемы бассейна р. Селенга стойкими органическими загрязнителями (СОЗ). Методом хромато-масс-спектрометрии с использованием детектирования по индивидуальным характеристичным ионам и по полному ионному току определено содержание хлорорганических пестицидов (ХОП), полихлорированных бифенилов (ПХБ), полициклических ароматических соединений (ПАУ), фенолов и нефтяных углеводородов в 36 образцах поверхностных вод и 14 образцах донных осадков. Показано, что интервалы содержания ХОП, ПХБ, ПАУ в поверхностных водах на территории Монголии составляют 0.68 – 4.22, 0.12 – 2.74, 3.94 – 33.71 нг/л соответственно. Аналогичные данные, полученные в 2007г. для северо-западного направления от г. Улан-Батора, составляют 0.10 – 0.61, н/о – 1.87, 0.97 – 17.08 нг/л соответственно. По уровню содержания и составу СОЗ установлены зоны наибольшего техногенного загрязнения экосистемы бассейна р. Селенга на территории Монголии – г. Улан-Батор и г. Замар.

**ВО «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»** за 2008 г. проведен анализ более 40 000 элементо-определений в различных матрицах (грунт, вода и воздух). Работы проводились для Российского Геоэкологического Центра, Новолипецкого металлургического комбината, ОАО «Северсталь», ТНК-ВР, ООО «Дирол-Кэтбери», фабрики «Ригли», ОАО «Силовые машины», фирм «Тойота-Моторс», «Форд» и др. предприятий и фирм.

Проведена аттестация 105 методик количественного химического анализа воздуха атмосферы и рабочей зоны, выбросов, природных и сточных вод, донных отложений, продуктов пищевой, химической, нефтехимической, газовой, металлургической промышленности. При аттестации методик использовалась эталонная аппаратура ВНИИМ и эталонные материалы, разработанные ВНИИМом.

**Эколого-аналитическая ассоциация «Экоаналитика».** Разработаны, аттестованы и внесены в государственный реестр новые типы стандартных образцов состава растворов общей жесткости, вольфрама, капролактама, диметиламина. Разработан и аттестован стандартный образец состава раствора золота.

**На кафедре АХ Воронежского ГУ** проведено исследование по электродиализной очистке метанольных вод от аммиака. Рассчитаны параметры

электродиализного процесса и разработан проект технологической линии по возврату чистых метанольных вод для повторного использования в производстве.

*На кафедре ФАХ Томского ПУ* методом ИВ с использованием золотого ансамблевого микроэлектрода проанализированы природные воды юго-востока Западной Сибири. Экспериментально установлено, что содержание мышьяка в природных водах увеличивается с ростом степени минерализации воды и с ростом рН воды. Отмечено, что относительно высокие содержания мышьяка в таких водах создают эффект безрудных гидрогеохимических аномалий.

*На кафедре химии Саратовского ГАУ* проведена скрининговая оценка общей жесткости, кислотности, щелочности, катионов семи металлов, сульфат-, хлорид-, нитрат-, нитрит-, фосфат-анионов в 18-ти водоемах Лопатинского района Пензенской области с использованием тест-систем, выпускаемых Владимирским ГУ, установлены локальные загрязнения, связанные с близким расположением автомагистралей и ферм.

*В Кубанском ГУ* для оценки состояния водной толщи возможно использование интегральной характеристики – комплексной загрязненности воды (КЗВ), которая рассчитывается как сумма кратностей ПДК определяемых поллютантов. Данный показатель может использоваться для определения качества воды по пяти классам (чистая, умеренно загрязненная, загрязненная, грязная и очень грязная). Определена КЗВ экосистемы Азовского моря, качество, структура донных осадков. Весна - наиболее неблагоприятный сезон для Азовского моря. В это время вся акватория подвержена комплексному токсическому воздействию. Летом активизируются процессы самоочищения экосистемы моря, к осени загрязненность дна характеризуется как умеренная. Зонами экологического риска с повышенным содержанием токсикантов являются северная часть моря, граничащая с районами интенсивной хозяйственной деятельности Украины (определяется весь комплекс поллютантов), южная часть, особенно Темрюкский залив, Ясенский залив на востоке (в качестве загрязнителей преобладают пестициды), и на западе – район косы Арабатская стрелка, где большую часть в комплексное загрязнение вносит Украина. В качестве характеристики загрязненности донных отложений предложено использовать величины кратности среднехарактерной концентрации (СХК) соответствующих токсикантов. Это отношение определяемого абсолютного

содержания вещества к СХК его для данного типа анализируемых осадков. Получающаяся безразмерная величина не зависит от типа исследуемого грунта и от абсолютной концентрации определяемого соединения. Если кратность СХК  $\leq 1$ , можно считать, что в данный район моря не было свежего поступления определяемого токсиканта. При кратности СХК  $> 1$  район является местом повышенного антропогенного воздействия и требует более детального исследования для установления источника загрязнения. Визуализация полученных величин кратностей СХК для каждого определяемого соединения в виде карт позволяет выявлять районы поступления этих соединений в экосистему. В качестве комплексной характеристики предложено использовать индекс загрязненности донных отложений (ИЗД), который соответствует сумме кратностей среднехарактерных концентраций (СХК) определяемых веществ. Визуализация полученных интегральных величин в виде карт позволяет выявить общие закономерности в годовых и сезонных динамиках загрязненности акватории моря, выявлять районы повышенной антропогенной нагрузки, а также места поступления токсикантов в экосистему. При установлении степени комплексной загрязненности исследуемого района также используется классификация по пяти уровням (умеренная, повышенная, высокая, очень высокая и чрезвычайно высокая).

*В Дагестанском ГУ* на основе анализа результатов многолетних исследований и литературных данных дана оценка динамике изменения содержания главных ионов, ионов тяжелых металлов и органических веществ, выявлены сезонные изменения состава и уровня минерализации терской воды. Установлено, что в период межени терская вода относится к гидрокарбонатному классу группы кальция второго типа, соответствует ПДК для вод объектов питьевого и рыбохозяйственного назначения. Зарегистрировано превышение фоновых значений концентраций во взвешенных веществах: Cd в 15-20; Pb в 3-8; Cu в 4-5; Ni в 2-3; Zn в 2-3 раза, в донных отложениях: Cd в 12-17; Pb в 2-4; Cu в 2-3; Ni и Zn в 1,1 раза. Выявлен механизм поступления тяжелых металлов из взвешенных веществ и донных отложений в водную среду Терека при изменении физико-химических условий.

*На кафедре химии Саратовского ГАУ* методом атомно-абсорбционной спектрометрии с пламенной атомизацией проведено скрининговое обследование

почв Пугачевского района Саратовской области. Установлено средневзвешенное содержание валовых форм свинца и кадмия 9.1 мг/кг и 0.2 мг/кг соответственно, подвижных форм марганца - 11 мг/кг, меди – 0.24 мг/кг, цинка и кобальта соответственно 1.1 мг/кг и 0.11 мг/кг. Показано, что на данной территории можно возделывать любую сельхозкультуру с выборочным контролем качества и показателей безопасности. В почвах Котовского района Волгоградской области определены основные показатели плодородия, а также содержание ионов свинца в почвах сельхозугодий, расположенных вблизи автомагистралей. Спектрофотометрическим и пламенно-фотометрическим методами установлено содержание гумуса (2.0 - 4.0%), подвижного фосфора (10.0 - 28.0 мг/кг) и калия (100 - 300 мг/кг). Показана оптимальная обеспеченность почв питательными элементами, необходимыми для возделывания зерновых культур. Ионметрическим методом показано, что на расстоянии 10 - 30 метров от автодорожного полотна содержание свинца в почве превышает ПДК в 15 - 30 раз, и только на расстоянии более 50 метров приближается к значению ПДК. Ионметрическим и тест-методами проведено изучение изменения интегральных физико-химических свойств (актуальная кислотность, окислительно-восстановительный потенциал, буферная емкость, содержание ионов тяжелых металлов) городских почв на 12 ландшафтно-архитектурных ансамблях Саратова, черноземов Правобережья Саратовской области при использовании новых агроприемов повышения плодородия почвы, связанных с применением альгозообактериального ценоза. Установлено повышение окислительно-восстановительного потенциала почвы, увеличение ее буферных свойств (возрастает устойчивость к азотной кислоте, а следовательно к воздействию кислотных дождей, что способствует улучшению экологической обстановки).

### **Прочие объекты**

*На кафедре АХ МГУ* предложен метод разделения и обнаружения методом капиллярного зонного электрофореза в присутствии катионного полиэлектролита б основных анионов, присутствующих в технических (синтетических, неочищенных) образцах алендроната натрия и маточных растворах, подлежащих регенерации после проведения синтеза. Изучено влияние структуры катионного

полиэлектролита на селективность, разрешение и времена миграции исследуемых анионов. Оптимальным модификатором для данной задачи оказался 3,6-ионен. Достигнута высокая эффективность (до 380000 ГТ/м) и селективность разделения смеси анионов. Пределы обнаружения составили 1,3 – 2,6 мкг/мл. Определено содержание исследуемых анионов в образцах технического алендроната натрия и маточных растворах после синтеза.

*Фирмой «Люмэкс»* разработана методика определения общей ртути в минеральных удобрениях с использованием **анализатора ртути «РА-915<sup>+</sup>»** с **приставкой «РП-91»** (метод «холодного пара») методом атомной абсорбции с зеемановской коррекцией. Метод позволяет проводить определение ртути в широком диапазоне без ее предварительного накопления на золотом сорбенте и без разбавления минерализата.



## НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ СОВЕТА в 2008 г.

*В Бюро совета.* В 2008 г. состоялось одно заседание бюро совета (25 марта), на котором были подведены итоги конкурса на премии НСАХ за 2007 г., обсуждалась подготовка 32 Годичной сессии совета, утвержден состав Комиссии по издательским делам, намечены издания серии книг «Проблемы аналитической химии», обсуждалось участие совета в работе Европейской ассоциации химических и молекулярных наук (EuCheMS).

Премия за 2007 г. присуждена д.ф.-м.н., профессору, директору Института рентгеновской оптики Мурадину Абубекировичу Кумахову за создание рентгеновской капиллярной оптики, на базе которой создаются рентгеновские приборы мирового уровня. Лауреатами премий для молодых ученых стали к.х.н., научный сотрудник Саратовского военного института биологической и химической безопасности Светлана Сергеевна Алексенко, получившая ее за изучение химических форм и реакционной способности металлов платиновой группы методом капиллярного электрофореза, и к.х.н., младший научный сотрудник ГЕОХИ РАН Ольга Борисовна Моходоева - за развитие сорбционных методов концентрирования для определения благородных металлов.

На 32-й Годичной сессии НСАХ РАН отчетный доклад о работах в области аналитической химии в 2007 г. поручено сделать д.х.н. М.А. Проскурнину (МГУ).

Утвержден состав Комиссии по издательским делам: Ю.А. Золотов – председатель, Л.К. Шпигун – зам. председателя, И.Н. Киселева – секретарь, Г.К. Будников, Ю.С. Другов, Н.Б. Зоров, В.М. Иванов, Ю.А. Карпов, Г.М. Колесов, А.А. Пупышев, Б.А. Руденко, Я.И. Яшин.

Определены задачи комиссии и ответственные за выполнение отдельных пунктов плана:

1. Серии «Проблемы аналитической химии», «Методы аналитической химии: планы, выбор редакторов, утверждение содержания томов, контроль, взаимоотношения с издательством «Наука».
2. Подготовка рекомендаций о переводе зарубежных книг на русский язык. (Б.А. Руденко).
3. Составление сводок опубликованных книг для распространения среди членов совета

( Н.Б. Зоров, Ю.С. Другов).

4. Уточнение профиля журналов (ЖАХ, «Заводская лаборатория», «Аналитика и контроль») и согласование используемой этими журналами терминологии (В.М. Иванов, Г.М. Колесов, А.А. Пупышев).

Определен перечень возможных сборников (коллективных монографий) серии «Проблемы аналитической химии» (2008 – 2010 гг). Это «Миниатюризация химического анализа» (М.А. Проскурнин)\*, «Химический анализ в медицинской диагностике» (Г.К. Будников), «Химические сенсоры» (Ю.Г. Власов), «Химический анализ геологических объектов» (Г.Н. Аношин, В.А. Симаков, Г.М. Колесов), «Наноаналитика» (С.Н. Штыков, М.Н. Филиппов), «Проточный анализ» (Л.К. Шпигун), «Обнаружение взрывчатых веществ» (И.В. Рыбальченко), «Биохимические методы анализа» (Б.Б. Дзантиев), «Изотопный анализ» (И.Д. Ковалев, В.С. Севастьянов), «Что такое хемометрика» (Е.В. Шабанова), «Внелабораторный анализ» (Ю.А. Золотов), «Аналитическая химия редких и благородных металлов» (Ю.А. Карпов), «Хромато-масс-спектрометрия» (Е.С. Бродский), «Успехи хроматографии» (Б.А. Руденко).

---

\* В скобках указаны авторы-составители сборников.

### **Симпозиумы и конференции, проведенные в 2008 г.**

**21–25 апреля, Москва:** Всероссийская конференция «Химический анализ (32 годичная сессия НСАХ РАН); (НСАХ РАН, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова) – 120 участников.

**18–22 февраля, Казань:** 6-й Международный симпозиум «Современные методы многомерного анализа данных (WSC-6) и двухдневная школа «Введение в анализ многомерных данных» (Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Российское хемометрическое общество при участии НСАХ РАН, ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН и Университет Ольборг (Дания)) – 60 участников.

**22–25 апреля, Москва,** МВЦ «КРОКУС ЭКСПО» (павильон 2, залы 6 и 7): 6-я Международная специализированная выставка аналитического оборудования «A-TESTex'2009» при участии в организации НСАХ РАН.

**1–6 июня**, Уфа-Абзаково, Башкирия: 7-я Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2008» (РАН, НСАХ РАН, Институт органической химии УНЦ РАН, Башкирский ГУ, НИИ безопасности жизнедеятельности Республики Башкортостан) – 150 участников.

**5 июня**, Москва: Конференция «**Методы анализа и контроля качества воды**» в рамках Международного конгресса ЭКВАТЭК (ассоциация «Экоаналитика»).

**22–26 июня**, Санкт-Петербург: III Всероссийская конференция «**Аналитические приборы**» с международным участием (РАН, НСАХ РАН, ВХО им. Д.И. Менделеева, СПбГУ, Центр экологической безопасности РАН) – 234 участника.

**22–26 сентября**, Воронеж: II Международный форум «**Аналитика и аналитики**» (РАН, НСАХ РАН, ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН, ИОНХ им. Курнакова РАН, Федеральное агентство по образованию, Воронежское областное правление РХО им. Д.И. Менделеева, Администрация Воронежской области, Воронежская государственная технологическая академия – 395 участников.

**5–10 октября**, Краснодар, пос. Агой Туапсинского р-на: **6-я Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу с международным участием** (к 100-летию М.А. Блохина); (РАН, НСАХ РАН, ИОНХ РАН, МГУ, Кубанский ГУ, Южный Федеральный университет) – 187 участников.

**13–18 октября**, Томск : VIII Научная конференция «**Аналитика Сибири и Дальнего Востока**» (РАН, НСАХ РАН, СО НСАХ РАН, Томский ПУ) – 280 участников.

**1–3 декабря**, Нижний Новгород: Симпозиум «**Новые высокочистые материалы**», посвященный 90-летию академика Г.Г.Девярых и 20-летию Института химии высокочистых веществ РАН (ОХНМ РАН, Научный совет РАН по химии высокочистых веществ, НСАХ РАН, ИХВВ РАЕН, Нижегородский ГУ). Участников - 140, сделан 31 устный доклад, представлено 50 стендовых сообщений.

## 32-я Годичная сессия совета

*И.Н. Киселева*

С 21 по 25 апреля 2008 г. в пансионате «Клязьма» прошла очередная 32-я Годичная сессия совета (Всероссийская конференция «Химический анализ»). В работе сессии приняли участие более 120 человек, сотрудники институтов РАН, высших учебных заведений, предприятий химического профиля. 23-го апреля состоялось коллективное посещение участниками сессии 6-й Международной выставки аналитического оборудования, приборов, лабораторной мебели «А-TESTех» в МВЦ «КРОКУС ЭКСПО», где прошло выездное заседание, организованное совместно с Московским семинаром по аналитической химии.

Большую часть программы сессии составили доклады общего характера, дающие картину современного состояния науки в России и мире и перспективах ее развития. Часть докладов была посвящена применению аналитических методов в важных для жизни человека областях, таких как анализ пищи и медицина. Рассматривались также темы: наноаналитика и нанотехнологии, аналитика и космос. Заседания сопровождалась стендовой сессией.

Одно из заседаний было посвящено работе совета. На нем прозвучали вступительное слово председателя совета академика Ю.А. Золотова, отчет о научных достижениях российских аналитиков в 2007 г. (М.А. Проскурнин, МГУ), отчет о научно-организационной деятельности совета в 2007 г и планах на 2008-2009 гг. (И.Н. Киселева), информация о работе Поволжского отделения (председатель отделения С.Н. Штыков), о работе Комиссии по благородным металлам (председатель комиссии Л.П. Житенко). В.П. Колотов (председатель Комиссии по информационной поддержке совета) рассказал о корпоративной электронной среде, созданной Комиссией, и призвал членов совета и комиссий активно ею пользоваться. Н.Б. Зоров в обзор новых книг по аналитической химии включил информацию о зарубежных и российских издательствах, выпускающих научную литературу, и о состоянии издания научной и учебной литературы по аналитической химии в России.

На этом заседании состоялось награждение лауреата премии совета за 2007 г д.ф.-м.н., профессора М.А. Кумахова, и лауреатов молодежных премий к.х.н. С.С.

Алексенко и к.х.н. О.Б. Моходоевой. В коротких выступлениях лауреаты рассказали о своих работах.

Заседания 22 и 24 апреля включали, в основном, выступления специально приглашенных лекторов. Наука как один из важных институтов современного государства – тема доклада В.С. Арутюнова (Институт химической физики РАН). Автор отметил важность развития национальной науки для каждого независимого современного государства. Наука, помимо решения важных фундаментальных вопросов, обеспечивает национальные потребности государства, необходимый уровень экономики, обороноспособности, образования и здравоохранения. В докладе были приведены статистические данные о мировых затратах на научные исследования, обсуждено влияние уровня финансирования на научную результативность, цитирование, патентование научных разработок. Несколько цифр, касающихся российской науки: в 2005 г. на долю каждого из 110 тысяч сотрудников РАН пришлось всего 6500 долларов в год; при росте числа научных публикаций в мире за 15 лет в 1,5 раза доля России в 2003 г. снизилась до 2,3%. Россия, занимающая девятое место в мире по размеру интеллектуального капитала, остается на 69 месте по эффективности политики в области инноваций. Но в последнее время наблюдаются некоторые положительные сдвиги – к 2010 г. расходы на науку должны увеличиться до 9 млрд долларов в год против 4 млрд в 2007 г.

О науке и средствах массовой информации рассказал редактор газеты «Известия» по отделу науки П.А. Образцов.

Ряд докладов был посвящен биохимическим методам анализа. С.А. Еремин (МГУ) прочел лекцию о перспективах развития иммунохимических методов, отличающихся высокой чувствительностью, специфичностью, точностью, простотой исполнения, не очень высокой стоимостью и достаточной производительностью. Ведутся исследования по улучшению чувствительности методик, автоматизации и миниатюризации методов. М.С. Вонский (Институт цитологии РАН) от своего имени, от имени А.И. Крылова и Л.А. Конопелько (ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева) в докладе «Обнаружение генно-модифицированных источников пищи», представил общую картину постоянно увеличивающегося мирового производства генно-модифицированных источников

(ГМИ) пищи. Государственные службы ограничивают количества ГМИ в продуктах питания, поэтому возникают задачи достоверного качественного и количественного анализа растительного сырья и идентификации ГМИ при производстве продуктов питания. Если в области качественного анализа эти задачи успешно решаются иммуноферментным методом и полимеразной цепной реакцией, то в области количественного анализа, выполняемого методами ПЦР в реальном времени, проблемы существуют. К сожалению, до сих пор в России отсутствуют официальные стандартные образцы ГМИ, не разработаны методы проверки приборов для проведения количественной ПЦР.

П.Л. Иванов (Российский центр судебно-медицинской экспертизы) прочел лекцию «Идентификация личности с помощью ДНК-анализов».

Интересные сведения о геномном и протеомном разнообразии человека были представлены в докладе С.Д. Варфоломеева (МГУ, Институт биохимической физики РАН) «Аналитическая химия белков человека: индивидуальное разнообразие биомолекул». В геноме человека зарегистрировано более 10 млн. одиночных замен нуклеотидов (молекулярный полиморфизм), которые обуславливают генетическую предрасположенность к развитию различных заболеваний: сердечно-сосудистых, онкологических, респираторных, диабету, инфекциям. Сложилась мощная методическая база исследования молекулярного разнообразия человека, включающая ферментные технологии, масс-спектрометрию биомолекул, информационные технологии.

А.И. Ревельский от своего имени и от А.А. Родионова и И.А. Ревельского (МГУ) в докладе «Новый подход к анализу конденсата выдыхаемого воздуха (КВВ) и диагностики легочных заболеваний» рассказал о разработанном авторами способе получения органического экстракта из КВВ и его анализе методом ГХ-МС. В конденсате зарегистрировано более 100 органических соединений. Сравнение КВВ здоровых людей, больных бронхиальной астмой и хроническим обструктивным бронхитом позволило выявить группы веществ, которые могут рассматриваться как потенциальные маркеры астмы и бронхита.

Два доклада были посвящены аналитике в исследовании космоса. Ю.Е. Сияк (Институт медико-биологических проблем РАН) рассказал об аналитическом обеспечении длительных космических полетов. Разработаны

системы массообмена, позволяющие из отходов человеческой жизнедеятельности регенерировать необходимые для жизни вещества, например, с участием выдыхаемого  $\text{CO}_2$  получать кислород. Созданы системы оперативного контроля состава воздушной и жидкой сред, микробиологического мониторинга среды обитания. М.А. Назаров (ГЕОХИ РАН) рассказал о методах анализа космического вещества. Космические объекты – метеориты, лунные образцы, космическая пыль - хранят в себе огромную информацию об истории Солнечной системы. Определение элементного, фазового и изотопного состава таких объектов с высокой точностью и чувствительностью возможно благодаря наличию большого количества современных спектральных, рентгеновских, хроматографических и других методов анализа.

Слово «нанотехнологии» было введено в 1974 г. Норио Танагучи. Появление новых методов исследования – сканирующего туннельного микроскопа, атомно-силового микроскопа и др. – позволило увидеть частицы нанометрового диапазона; в живой природе это, например, вирусы, ДНК, белки, синтетические нанообъекты – нанотрубки, фуллерены. Этому сравнительно новому направлению были посвящены доклады С.Н. Штыкова («Наноаналитика»)(Саратовский университет) и Л.Н. Стрельниковой, главного редактора журнала «Химия и жизнь – XXI век». С.Н. Штыков, дав определения нанонауке и супрамолекулярной химии, определил задачи аналитической химии в изучении нано- и супрамолекулярных объектов, рассказал об использовании наночастиц для анализа с применением оптических или электрохимических методов, о получении наноразмерных пленок для сенсоров, наномембран для наноразделительных устройств, разработке наносенсоров на основе нанотрубок из углерода, кремния, металлов и их оксидов. Истории развития нанотехнологий и достижениям в этой области в США была посвящена лекция Л.Н. Стрельниковой. В 2000 г. правительство США утвердило национальную нанотехнологическую программу, бюджет которой в 2008 г. составил 1,4 млрд долларов. Для успешных научных исследований создана инфраструктура, готовятся кадры, созданы условия для коммерциализации результатов, проводится оценка рисков и потенциальной опасности для окружающей среды и общества. США стоит на первом месте в мире по вложениям в эти исследования, публикациям и патентам. Наноматериалы уже используются в

таких областях как электроника, биотехнология, фармацевтика, медицина, механотехнологии.

Прогноз развития технологий до 2020 г., составленный фирмой RAND Corporation в 2006 г., был представлен в докладе Г.В. Эрлиха. По мнению аналитиков компании, наиболее интенсивно будут развиваться био-, нано-, информационные технологии и технологии получения новых материалов. Предполагается, что через 10 – 15 лет мы будем широко пользоваться дешевой солнечной энергией, появятся быстродействующие биоанализаторы, лекарства направленного действия, далеко вперед продвинулись исследования в области конструирования живых тканей, появится дешевое автономно функционирующее жилье, гибридные транспортные средства и многое другое.

Три доклада составили программу выездного конференции «Химический анализ» (совместно с Московским семинаром по аналитической химии) на территории выставочного комплекса КРОКУС-ЭКСПО. А.И. Сапрыкин (Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН) («Анализ высокочистых веществ и функциональных материалов: состояние, проблемы и перспективы») рассказал о современных методах определения химического состава и распределения примесей в высокочистых веществах и материалах и о методиках анализа и пробоподготовки, развиваемых в аналитической лаборатории института. Вакуумная дистилляция, сублимация, отгонка основы в сочетании с масс-спектрометрическими и атомно-эмиссионными методами анализа концентратов микропримесей позволили разработать комбинированные методики анализа с пределами обнаружения примесей до  $10^{-7}$  –  $10^{-10}\%$ . Л.П. Экспериандова («Одновременное кристаллизационное концентрирование микропримесей, оценка общей минерализации воды и ее анионного состава») рассказала о разработанном в Институте монокристаллов Национальной академии наук Украины методе низкотемпературной направленной кристаллизации (ННК) воды или водных растворов. При проведении ННК (при  $-15^{\circ}\text{C}$ ) получают ледяной слиток, состоящий из прозрачной нижней и непрозрачной верхней части, представляющей собой концентрат микропримесей, который отделяют и анализируют. Уже по внешнему виду ледяного слитка можно оценить общую минерализацию и доминирующий анионный состав пробы. В.Н. Митькин от имени А.И. Ханчука и др. авторов



(Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН, Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения РАН) в докладе «Проблемы анализа углеродсодержащих сырьевых материалов, содержащих драгоценные металлы» сформулировал основные задачи, которые позволят решить проблему: это установление химической природы концентрирования металлов платиновой группы на содержащих углеродистое вещество золоторудных материалах, установление форм соединений, аттестация достоверных методов анализа таких материалов, создание стандартных образцов состава.

Закончилась сессия круглым столом «Перспективы развития аналитической химии в России», проведенным С.Н. Штыковым и В.Н. Майстренко. В обсуждении участвовали В.И. Вершинин, З.А. Темердашев, Б.Я. Спиваков, Л.И. Иванова, Б.С. Орлинсон, А.И. Сапрыкин. В качестве современных направлений, развивающихся в России в институтах РАН и вузах, были отмечены миниатюризация, сенсорика, внелабораторный анализ, анализ органических соединений, анализ в геномике и протеомике. Во многих выступлениях перечислялись трудности, тормозящие развитие, – малый приток в науку молодежи, отсутствие современной аппаратуры, низкий уровень производственников. В.И. Вершинин говорил о задаче популяризации науки среди молодежи, развитию у них стимулов к работе. В.Н. Майстренко затронул вопрос о связи фундаментальной аналитической химии с отраслевой наукой и промышленностью. Восстановление таких связей решит вопрос притока молодежи в аналитическую химию. З.А. Темердашев видит перспективу аналитической химии в обеспечении сопровождения новых технологий новыми аналитическими методами и методиками. Б.Я. Спиваков еще раз подчеркнул важность прикладной аналитической химии наряду с созданием новых методов и методик. Приток молодежи в другие сферы, объясняемый нормальным финансовым обеспечением и новым современным оборудованием, понятен. Число молодых ученых, занимающихся решением фундаментальных проблем, неуклонно уменьшается, и это настораживает. Л.И. Иванова говорила о трудностях в области анализа фармпрепаратов, связанных со слабым аппаратным обеспечением. Предполагаемое изменение фармакопеи поставит новые задачи перед аналитиками, которые не решить в существующих условиях. А.И. Сапрыкин рассказал о политике поддержки молодежи в ИНХ СО РАН. Б.С.

Орлинсон поднял вопрос о центрах коллективного пользования и трудностях их обслуживания.

В заключении присутствующие отметили, что программа сессии была очень интересной и высказали пожелание для привлечения большего количества участников, в том числе с производств, проводить сессию осенью, когда обеспечено финансирование организаций.

**Шестой Международный симпозиум  
«Современные методы анализа многомерных данных»**

*А.Л. Померанцев*

Очередной симпозиум по хемометрике «Современные методы анализа многомерных данных» (WSC-6), прошедший в Казани в феврале 2008 г., открыл второй этап международной программы Дружбаметрика [1]. Увеличившееся число участников подтвердило интерес к серии WSC-конференций со стороны как российских, так и зарубежных ученых. Симпозиум, как и предыдущие, проходил на английском языке. Мероприятие проводилось Казанским государственным архитектурно-строительным университетом и Российским хемометрическим обществом, при участии Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН и университета Ольборг, (Дания). Российский фонд фундаментальных исследований поддержал проведение симпозиума.

Симпозиум предваряла двухдневная школа по хемометрике, проводимая на русском языке для студентов, аспирантов и молодых ученых. Более 60-ти слушателей познакомились с основными понятиями и подходами, применяемыми при обработке результатов экспериментов, а также получили первичные навыки анализа экспериментальных данных. Наиболее активные участники, представители университета "Дубна", были награждены призом: программой Unscrambler [2], а также книгой [3].

Непосредственно симпозиум проходил с 18-22 февраля на турбазе "Глубокое озеро" в пригороде Казани. Предваряла симпозиум двухдневная школа по хемометрике, проводимая на русском языке для студентов, аспирантов и молодых ученых. Более 60-ти слушателей познакомились с основными понятиями и подходами, применяемыми при обработке результатов экспериментов, а также получили первичные навыки анализа экспериментальных данных. Общий

подход к анализу и интерпретации больших массивов данных был представлен лекцией проф. К. Эсбенсена (Дания) "Chemometric data analysis — a holistic process with many elements". Такой подход начинается с постановки и планирования эксперимента, применения теории пробоотбора, накопления данных и отбора переменных, а заканчивается построением математической модели с проверкой ее качества и предсказательной способности. В настоящее время разрабатываются методы, позволяющие обрабатывать сложные гибридные эксперименты, как это было представлено в докладе А. Янкевича (Латвия) "Metabolomic studies of experimental and clinical diabetic urine samples by  $^1\text{H}$  NMR and LC/MS spectroscopy", либо строить модели для совместной обработки разнородных экспериментов, как в докладе Ф. Марини (Италия) "Coupling of spectroscopic, thermoanalytical and chemometric methods for the resolution of enantiomeric mixtures". Один из возможных подходов, используемых в случае, когда один и тот же образец/явление изучался с помощью различных экспериментов, был представлен в лекции Д. Рутледжа (Франция) "Outer Product Analysis (OPA) as a method to study the relations between sets of variables measured on the same individuals", в которой эффективность теоретических приемов проверялись на примерах обработки экспериментальных данных, полученных разными методами - ИК или ближней ИК-спектроскопией, совместно с рентгеновской дифракцией или ЯМР-спектроскопией. Преимуществом ОПА подхода является возможность обработки развернутых данных классическими проекционными методами, а также учет многомодальности структуры, например, методом PARAFAC. Усовершенствованию вычислительных процедур при работе с многомодальными данными был посвящен доклад Д. Савостьянова (Россия) "Fast computation of CANDECOMP-PARAFAC and Tucker decompositions". К чисто аналитическим приложениям можно отнести работы, посвященные применению многомерной градуировки в атомно-эмиссионной спектрометрии (С. Павлов, Е. Шабанова, Россия), оценке неопределенности в экспериментах по определению растворимости (М. Пааккунайнен, Финляндия), применению ПЛС-регрессии для определения состава сложной смеси с помощью спектрофотометрии (И. Власова, Россия), распознаванию фальшивых лекарств с помощью БИК-спектроскопии (О. Родионова, Россия). Были представлены работы, посвященные применению сенсоров: химических (С. Моржухина, Россия, – "The data processing method of

multisensor system for natural water monitoring") и биологических (А. Решетиллов, Россия, – "Elements of pattern recognition theory in the analysis of biosensor signals"). Показано, что использование многомерного подхода может существенно повысить эффективность обработки таких данных.

Современные тенденции в хемометрике были представлены в двух актуальных направлениях. Первое связано с использованием хемометрических методов для анализа изображений и гиперспектральных данных. Это направление было представлено лекцией С. Кучерявского (Дания) "Image analysis in chemometrics", и прикладной работой И. Беляева "Estimation of age in forensic medicine using multivariate data analysis". Второе направление – это технологический аналитический контроль (Process Analytical Technology – PAT). В PAT наиболее ярко проявились тенденции и перспективы развития общего подхода, объединяющего физико-химические эксперименты, проводимые в режиме реального времени, с математическими методами анализа многомерных данных. Теоретические аспекты были представлены в лекции А. де Хуан (Испания) "Advanced process modeling with Multivariate Curve Resolution". Аппаратные и программные средства для решения задачи в области контроля технологических были отражены в докладе А. Богомолова (Германия) "PAT-enabling hard- and software". Решению частных прикладных задачи в этой области были посвящены доклады по контролю процессов образования биогаза (М. Мадсен, Дания) и контролю процесса грануляции в фармацевтической промышленности (С. Матеро, Финляндия).

В рамках традиционного направления математического моделирования можно выделить работы по описанию и изучению структур молекул по их спектральным данным. В лекции М. Эляшберга (Россия) "Chemometrical methods in expert systems for the molecular structure elucidation" представлена общая идеология построения экспертных систем для выявления структуры молекул по их спектрам, сформулированы системы «аксиом», из которых выводятся структурные формулы. Была представлена система Structure Elucidator, способная идентифицировать крупные органические молекулы (более 100 скелетных атомов) по 2М ЯМР спектрам. Продолжением этой темы был доклад К. Блинова (Россия) "Prediction of NMR chemical shifts. A chemometrical approach", посвященный разработке метода

для предсказания химических сдвигов. Предсказанию молекулярной структуры по ИК-спектрам в приложении к новому классу полимерных молекул – дендримерам, была посвящена лекция В. Фурера (Россия) "Molecular structure and IR spectra of phosphorus dendrimers by DFT calculations". Оценке погрешностей прогнозирования в безэталонном молекулярном анализе, а также общефилософским вопросам природы и законам распределения погрешностей посвящен доклад В. Дементьева (Россия) "Computer methods for evaluation of the confidence intervals of molecular modeling prediction".

Математический аппарат хемометрики развивается, откликаясь на современные требования усложняющейся экспериментальной базы и все более разнообразные области применения. Новые методы оценки областей принятия решений, используемых в задачах классификации, РАТ, оценки выбросов при градуировании представлены в работе А. Померанцева (Россия) "Critical levels in projection techniques". Новые подходы при построении моделей сложных, многостадийных процессов представил А. Хоскюльдсен (Дания), в лекции "Multi-block and path methods – The next generation of chemometric methods".

Победителем в конкурсе молодых ученых был признан Кирилл Блинов, получивший годовую подписку на журнал «Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems». Участники, представившие стендовые доклады, участвовали в отдельном конкурсе, победителем которого стала работа Н. Рюминой (Самара, Россия) «IR spectroscopy and PCA applied for polymer sorting in the domestic waste».

В симпозиуме приняло участие более 100 человек из 13 стран: России, Германии, Дании, Италии, Испании, Польши, Румынии, США, Турции, Франции, Финляндии и Южной Африки. Было много молодых людей: студентов и аспирантов. Широта тематики, разнообразие специальностей участников (химики, физики, математики, инженеры), подчеркивает живой интерес к хемометрике и необходимость в применении ее методов. Участники отмечали полезность проведения таких конференций, позволяющих обсуждать междисциплинарные подходы и методы, разрабатываемые на стыке различных научных дисциплин.

Тезисы докладов изданы отдельным сборником [4], а презентации лекций и устных докладов размещены на сайте конференции [5]. Материалам симпозиума будет посвящен специальный выпуск журнала Chemom. Intell. Lab. Syst. под

редакцией А. Померанцева и Р. Таулера, аналогично номеру, посвященному предыдущему симпозиуму WSC-5 [6].

#### Список литературы

1. <http://rcs.chph.ras.ru/drushba.htm>
2. The Unscrambler,  
<http://www.camo.com/rt/Products/Unscrambler/unscrambler.html>
3. К.Н. Esbensen. Multivariate Data Analysis – In Practice. 4th Ed., CAMO, 2000.
4. 6-ой Международный симпозиум "Современные методы анализа многомерных данных", 18-22 февраля 2008 г., Казань, КГАСУ. 2008. 68с.
5. <http://chemometrics.ru/drushbametrics/wsc6/>
6. Chemom. Intell. Lab.Syst. 88. No.1. 2007.

#### **Конференция по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2008»**

*Г.К.Будников, В.Н.Майстренко, В.И.Широкова, И.Е.Алехина*

С 1 по 6 июня 2008 г. в небольшом курортном местечке Абзаково, Башкирия, в 300 км от Уфы, среди лесистых Уральских гор состоялась VII Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа с международным участием. Научная программа конференции включала следующие направления: общие и теоретические вопросы электрохимического анализа; электрохимические сенсоры (в том числе биосенсоры); электрохимические детекторы в проточных методах анализа; нанотехнологии и миниатюризация электрохимических датчиков; хемометрика и метрологическое обеспечение электрохимического анализа; приборы и оборудование; электроды для электрохимического анализа; практическое применение методов электрохимического анализа.

В конференции приняли участие более 90 специалистов из 14 городов России, один специалист из Беларуси; это сотрудники вузов, академических институтов и нескольких фирм, производящих аппаратуру. Около половины участников составляли молодые ученые, что отличает эту конференцию от многих конференций последнего десятилетия в области аналитической химии (АХ) и позволяет сделать вывод о том, что у методов ЭМА обеспечено будущее. В материалах конференции опубликовано 129 тезисов докладов.

Открывая конференцию от имени Научного совета РАН и комиссии совета по ЭМА, Г.К.Будников отметил, что после последней конференции по ЭМА в 2004 г. проходили и другие конференции, в том числе международные, в рамках которых работали симпозиумы или секции по электроаналитике. Интерес к методам электроанализа не ослабевал. В прошедший период ушли из жизни известные специалисты-электроаналитики России профессора Юрий Александрович Карбаинов (Томский политехнический институт), Игорь Павлович Горелов (Тверской университет), Матвей Сафонович Захаров (Тюменский университет). Собравшиеся почтили их память минутой молчания.

Полезность конференций по ЭМА, как и других конференций по аналитике, очевидна. Конференции по ЭМА демонстрируют постепенное сближение, взаимодействие науки и бизнеса, правда, не с той скоростью, которую хотелось бы видеть. Заметным стало развитие области ЭМА, связанной с созданием новой отечественной аппаратуры, новых типов электродов, выполняющих функцию сенсоров. Очевидна междисциплинарность этой области АХ, все более широкое вовлечение ЭМА в биомедицину, экологию, фармацию, агропромышленный комплекс.

В 22 устных докладах, которые были представлены от групп авторов, как правило, их научными руководителями, обсуждены практически все направления программы конференции. Стендовые доклады органично дополнили материал устных сообщений.

Методы электроанализа в СССР и в России (доклад Г.К. Будникова и В.И. Широковой) имеют богатую историю. Более чем полувековой период охватывает зарождение центров научных исследований, разработку новых методов, становление научных школ. Через призму исторических событий можно увидеть генераторов новых идей и оценить их вклад в развитие ЭМА. Историю становления и развития методов вольтамперометрии (ВА) в нашей стране можно условно разделить на два периода: историю полярографии и историю вольтамперометрии (в их различных вариантах). Богатейший материал о развитии того или иного метода, новых идеях и их авторах был получен как из оригинальных публикаций, обзоров так и из материалов специализированных конференций. Из многочисленных вариантов ВА метод полярографии был первым.

В нашей стране полярография развивается и применяется с конца 30-х годов прошлого века и охватывает период примерно до 1981-1987 гг. В докладе приведены ранее неизвестные исторические факты о развитии полярографии в России. Отмечена огромная роль академика А.П.Виноградова в становлении и развитии ВА в нашей стране. Однако первая работа по полярографии в СССР была опубликована в 1936 г. не А.П.Виноградовым, как считалось ранее, а сотрудницей В.И. Вернадского и ученицей Я.Гейровского Е.Н. Варасовой, что было доказано авторами на основании опубликованных библиографических данных, дневников В.И.Вернадского и воспоминаний ведущих электроаналитиков. Е.Н. Варасова была и переводчиком первой книги Я.Гейровского, что способствовало дальнейшему активному развитию и внедрению метода. Авторами пленарного доклада обстоятельно рассмотрена история развития метода ВА, приведена статистика по всем совещаниям и конференциям, показана роль и вклад российских ученых в развитие метода. В СССР сложился ряд крупных научных центров, в которых на высоком научном и экспериментальном уровне проводились (в ряде из них проводятся до сегодняшнего дня) исследования по ВА. Нельзя не отметить большое влияние на развитие полярографии в СССР крупнейшей школы электрохимии, созданной А.Н.Фрумкиным. На основе огромного материала (фактического, мемуарного, архивного) обсуждены многочисленные направления по ВА, научные школы и персоналии, внесшие большой вклад в их развитие в нашей стране и за рубежом.

В.Н.Майстренко (Уфа), сравнивая различные методы аналитической химии, показал, что способы электрохимического контроля объектов окружающей среды играют не последнюю роль и остаются востребованными. Зачастую они не требуют высокой квалификации обслуживающего персонала, что существенно для многочисленных лабораторий мониторинга загрязнений окружающей среды. В последние годы ЭМА переживают своеобразное «возрождение», и не только по причине невысоких затрат на их реализацию, но и потому, что позволяют получить данные не только о содержании определяемых веществ, но и об их химической природе. Осуществляется автоматизация и миниатюризации приборов, все шире применяются системы обработки аналитических сигналов больших выборок на основе современных математико-статистических методов с использованием



методов распознавания образов, интеллектуальных систем и т.п. В докладе рассмотрены ретроспектива развития ЭМА в сравнении с другими методами АХ и перспективы их применения для контроля объектов окружающей среды. Применяемые в большинстве лабораторий методики определения веществ-загрязнителей не лишены недостатков и не всегда позволяют получить достоверные результаты. Расширение рынка аналитических приборов и разработанных для них методик можно было бы только приветствовать, однако это привело к возникновению специфических проблем, связанных с некомпетентностью служб, ответственных за контроль экологической и санитарно-гигиенической обстановки в стране. Эти службы в своем большинстве не готовы к использованию новейших приборов и методов анализа, их персонал не обладает достаточной квалификацией и знаниями. Строгое «гостирование» методик анализа тормозит прогресс, не позволяет отслеживать и быстро вводить в практику новейшие достижения аналитической химии. Так, в большинстве лабораторий мира 16 приоритетных ПАУ определяют методами жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) или хромато-масс-спектрометрии (ХМС), тогда как в России продолжают использовать эффект Шпольского, применимый в основном для определения бенз(а)пирена. При определении содержания тяжелых металлов и в контроле качества пищевых продуктов широко применяют электрохимические методы (инверсионная вольтамперометрия, кулонометрия и др.), которые уступают методам атомной эмиссии и атомной абсорбции или масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. В мировой практике 75–80 % всех анализов объектов окружающей среды выполняют методами ГЖХ, 20–25 % – ХМС и 1–5 % – ВЭЖХ. По мнению докладчика, из методов электрохимического анализа современным требованиям в наибольшей степени отвечает только инверсионная вольтамперометрия, да и то лишь при определении токсичных металлов и металлоорганических соединений.

Г.А.Евтюгин (Казань) в своем докладе показал, что эффективным способом модифицирования электродов и создания различных электрохимических сенсоров и биосенсоров на их основе является электрополимеризация. Строгий контроль условий нанесения полимеров, разнообразие их электрохимических и сорбционных характеристик, возможности модифицирования получаемых поверхностных слоев

создают благоприятные возможности для направленного регулирования операционных и аналитических характеристик сенсоров. На примере собственных исследований и литературных данных в докладе представлены основные тенденции и достижения в области электрополимеризованных материалов и сенсоров на их основе.

А.И.Каменев (Москва) уделит внимание многокомпонентному вольтамперометрическому анализу. Докладчик предложил программное обеспечение, работающее под управлением систем Windows 95/98/2000/XP и использующее многопоточность и графический интерфейс. Окно обработки вольтамперных кривых является основным окном программы. Оригинальное программное обеспечение, реализующее различные варианты ИВА для отечественных компьютеризованных комплексов ХАН-2 и ВА-03, апробировано на примере модельной системы Cd(II)-Pb(II)-Cu(II). Показана возможность расширения числа определяемых ионов металлов методом ИВА в пробе до пяти и более компонентов. Аналитические возможности указанных подходов оценены путем определения ряда компонентов в контрольном образце и реальных пробах вод разными методами.

Выступление Е.И.Коротковой (Томск) было посвящено вольтамперометрическому определению антиоксидантов с акцентом на теоретическое обоснование механизмов влияния последних на электровосстановление кислорода. Рассмотрены различные механизмы электродных процессов с участием антиоксидантов.

В сообщении Г.К.Будникова (Казань) речь шла о создании композитных материалов с включенными микро- и нанокатализаторами, использование которых является одним из путей улучшения характеристик химически модифицированных электродов (ХМЭ) для ВА. Приведены результаты исследования свойств ХМЭ на основе графитовых материалов, модифицированных дисперсными металлами платиновой группы, их оксидами, комплексами или композитами на их основе. Применение электрокаталитически модифицированных электродов понижает предел обнаружения на 1-4 порядка, в ряде случаев повышается селективность определения органических соединений, а также стабильность отклика электрода в широком диапазоне концентраций. ХМЭ с каталитическими свойствами

использованы для определения органических соединений в биологических жидкостях, фармпрепаратах и пищевых продуктах.

Т.Г.Цюпко (Краснодар) рассмотрела достоинства и недостатки метода ВА в анализе пищевых продуктов и сельскохозяйственного сырья. Внимание уделено контролю токсичных элементов, органических соединений, являющихся неотъемлемой частью продукта, ВА в анализе пищевых продуктов ограничивается необходимостью глубокого разрушения органической матрицы. Перспективное решение этой проблемы – интенсификация кислотной минерализации воздействием СВЧ-поля. Проведен сравнительный анализ схем определения токсикантов, включающих пробоподготовку способами «сухой» (в соответствии с ГОСТ) и кислотной минерализации при использовании СВЧ-оборудования.

Р.В.Шамагсумова (Казань) обобщила результаты работ по созданию твердоконтактных сенсоров на основе стеклоуглеродных электродов, покрытых электрополимеризованным полианилином, и нейтральных ионофоров - тетразамещенных тиакаликс[4]аренов. Рассмотрены способы контроля объектов сложного состава с помощью батареи сенсоров на основе полианилина и нескольких ионофоров. Батарея потенциметрических сенсоров предложена для контроля пищевых продуктов и выявления контрафактной продукции.

С.С.Ермаков (Санкт-Петербург) предложил вариант вольтамперометрического метода на принципах инверсионной ВА и потенциостатической кулонометрии. Для определения концентрации аналита этим методом требуется, используя ИВА-измерения, найти количество электричества, необходимого для полного электрохимического его превращения. Количество определяемого вещества авторы предлагают рассчитывать по объединенному закону Фарадея; а для оценки полного количества электричества, израсходованного на реакцию, использовать уравнение Мейтса и предварительно определенную кулонометрическую константу электрохимической ячейки. Приведены данные по экспериментальной проверке двух вариантов метода на примере определения меди, кадмия, свинца, цинка, и ртути в модельных растворах и природных водах на ртутно-графитовом пленочном, золотом и золото-графитовом пленочном электродах..

В докладе Е.Л. Герасимовой (Екатеринбург) был предложен потенциометрический метод исследования антиоксидантной активности крови и ее фракций, основанный на использовании сдвига потенциала платинового электрода в присутствии медиаторной системы в качестве источника информации об антиоксидантной активности среды.

Доклад В.В. Егорова (Минск, Республика Беларусь) был посвящен оценке влияния природы пластификатора на селективность отклика пленочных мембранных электродов, обратимых к катионам биологически активных аминов. А.Н. Козицына (Екатеринбург) привела новые данные об использовании наночастиц как маркеров в электрохимическом иммуноанализе, в частности, при создании иммуносенсора для диагностики сальмонеллеза. Были использованы магнитные наночастицы  $Fe_3O_4$ , полученные химическим методом в обратных мицеллах, в качестве детектируемой (электрохимической) сигналообразующей метки. Е.Г. Кулапина (Саратов) сообщила о результатах исследования физико-химических свойств органических ионообменников типа  $\beta$ -лактам-тетраалкиламмоний и электродных, и транспортных свойств мембран на их основе. Приведены параметры перекрестной чувствительности сенсоров с целью создания массивов сенсоров для отдельного определения антибиотиков пенициллинового ряда – бензилпенициллина, ампициллина, оксациллина, амоксициллина, феноксиметилпенициллина. В качестве электродноактивных соединений применяли ионные ассоциаты пенициллинов с катионами тетраалкиламмония. Основными переносчиками заряда в мембранах являются анионы антибиотиков. По величинам коэффициентов потенциометрической селективности и параметрам перекрестной чувствительности показана возможность применения селективных электродов в мультисенсорных системах типа “электронный язык”. Можно определять концентрацию пенициллинов в 2-3-компонентных модельных смесях.

О.М. Петрухин (Москва) обобщил сведения о мембранах, обладающих ионной проводимостью, широко используемых в ЭМА. Это двуслойные биологические мембраны, представляющиеся слоями Ленгмюра-Блоджетт, жидкие и пластифицированные растворы электродноактивных соединений в органических растворителях, использующиеся в ионометрии и экстракции. Строение и свойства таких мембран существенно различаются и, как следствие, различаются приемы

оптимизации с учетом конкретных условий использования. Общим является формирование двойного электрического слоя на межфазной границе. Г.Б. Слепченко (Томск) остановилась на развитии прикладных аспектов электрохимических методов в контроле биообъектов на содержание токсичных и жизненно важных микроэлементов. Модифицированные электроды стали применять в серийных анализах, поскольку отработаны условия их приготовления, регенерации и оптимизированы условия получения аналитических сигналов элементов.

Р.М.-Ф. Салихджанова (Москва) рассмотрела подходы, применявшиеся при создании аппаратуры для ВА и универсальных приборов и анализаторов. Кратко освещены некоторые исторические аспекты создания вольтамперографов в СССР. В докладе С.Ю. Сараевой (Екатеринбург) приводились данные о результатах разработки высокочувствительных и селективных электрохимических сенсоров нового поколения для мониторинга окружающей среды и диагностики инфекционных заболеваний. Сенсоры созданы на основе объединения достижений *screen-printed*, нанотехнологий и различных областей химии. Предложены и исследованы различные варианты трансдьюсеров. Э.П. Медянцева (Казань) предложила тест-системы на основе иммобилизованных на твердых носителях иммунореагентов, включающие, кроме того, простые регистрирующие приборы, позволяющие получать количественную аналитическую информацию уже на стадии группового определения, оценивать необходимость проведения дальнейших анализов. Аналитические возможности тест-систем, достоинства предлагаемых подходов и приемов показаны на примере определения группы триазиновых гербицидов и их отдельных представителей в молоке, молочных продуктах, некоторых соках.

Т.В. Титова (Новосибирск) предложила новый метод электрохимического анализа – инверсионно-вольтамперометрическое титрование для определения ионов, содержащих атомы серы, и щелочноземельных металлов, в частности сульфидов и кальция в питьевых водах. Идея заключается в использовании инверсионного вольтамперометрического сигнала вместо амперометрического в условиях титрования, что позволило расширить круг определяемых веществ. Д.В. Чернышев (Москва) сделал сообщение о ионообменных свойствах ионных

жидкостей. Малая растворимость в воде, а также способность некоторых из них пластифицировать полимерные материалы открывают возможности их использования при изготовлении мембран ионселективных электродов (ИСЭ). Отмечены высокая селективность определения ПАВ и воспроизводимость мембранного потенциала, что редко наблюдается при прямом потенциометрическом определении ПАВ. Показано, что по основным электрохимическим характеристикам ИСЭ превосходит коммерчески доступные аналоги. На примере электрохимической регистрации аффинных взаимодействий путем комбинирования распознающих элементов (молекул белков, аптамеров, антител) с наночастицами золота Е.В. Супрун показала, что этот подход - перспективное и быстроразвивающееся направление в создании сенсоров. Дидодецилдиметиламмоний бромид является подходящей матрицей для включения молекул белков. Электрод, модифицированный наночастицами золота и этим соединением, проявляет свойства, типичные для золотого электрода. Показана возможность детектирования аффинных взаимодействий (аптамер-тромбин), в основе которого лежит сигнал от наночастиц золота.

К.Н. Михельсон (Санкт-Петербург) уделит внимание проблеме нижнего предела обнаружения ИСЭ и развил электрохимический подход (гальваностатическую поляризацию ИСЭ), позволяющий скомпенсировать трансмембранные потоки ионов и при этом расширить пределы функционирования ИСЭ до субнанолярных концентраций. Плотность тока для различных концентраций выбиралась разной. На примере ИСЭ на ион кальция показана возможность получения линейного отклика до десятых долей нанолярной концентрации. В двух докладах, имевших скорее рекламный характер, был приведен перечень приборов для электрохимических измерений, созданных отечественными производителями. И.А. Котарева (Москва) рассказала о новых электрохимических комплектах аппаратуры (фирма «Эконикс-Эксперт»), а Д.В. Жужельский (Санкт-Петербург) провел сравнение характеристик электрохимических приборов, производимых научно-технической фирмой «Вольта», и других европейских фирм. Докладчики постарались убедить участников конференции, что период так называемого приборного голода остался в прошлом.

Конференция завершилась обсуждением общих вопросов, тенденций и перспектив развития ЭМА в рамках круглого стола (Р.М.-Ф.Салихджанова, В.И. Вершинин, О.М. Петрухин, А.И. Каменев, Н.П. Пикула и др.). Была подчеркнута значимость исследований и разработок новых химических сенсоров и биосенсоров применительно к решению проблем биомедицины и фармации, контроля качества пищевых продуктов, а также в некоторой степени объектов окружающей среды. По-прежнему ВА преобладает по частоте применения среди других методов электроанализа. При создании новых амперометрических сенсоров и биосенсоров на различные аналиты стали применять композитные материалы и наноструктурированные покрытия электродной поверхности. Отмечено использование принципов робототехники для автоматизации анализа. Предложено продолжить исследование вопросов истории и методологии электроанализа в нашей стране и подготовить статьи, обзоры и книги с привлечением имеющегося архивного материала. Обращено внимание на необходимость сохранения в вузах курсов лекций по ЭМА.

Участники круглого стола отметили прекрасную организацию конференции, которая предоставила возможность получить не только полезную информацию о последних достижениях в области ЭМА в нашей стране и сопоставить их с мировым уровнем, но и ознакомиться с достопримечательностями Юго-Западного Урала и Башкирии.

### **3-я Всероссийская с международным участием конференция «Аналитические приборы»**

*Л.Н. Москвин*

С 22 по 26 июня в Санкт-Петербурге была проведена 3-я Всероссийская с международным участием конференция «Аналитические приборы». В работе конференции традиционно приняли участие три категории специалистов, связанных с аналитическим приборостроением.

Во-первых, представители ведущих научных школ нашей страны, специализирующихся в области создания и разработки методов химического анализа и инструментальных средств его выполнения. Эта категория участников конференции включала сотрудников кафедры аналитической химии МГУ во главе

с академиком Ю.А. Золотовым, кафедры аналитической химии Санкт-Петербургского ГУ во главе с профессором Л.Н. Москвиным, кафедр аналитической химии Казанского, Саратовского, Самарского и ряда других университетов, а также ведущих в области аналитической химии академических институтов: ГЕОХИ РАН им. В.И. Вернадского, ИАиП РАН, Центра Экологической безопасности РАН. Кроме того, в состав участников этой категории вошли наши коллеги по СНГ, представляющие Национальный университет кораблестроения им. адмирала Макарова Министерства образования и науки Украины; дочернее государственное предприятие «Центр физико-химических методов исследования и анализа Республиканского государственного предприятия Казахский национальный университет им. аль-Фараби» и ТОО «Республиканский научно-производственный и информационный центр «Казэкология» - Казахстан.

Во-вторых, в работе конференции приняли участие представители крупнейших отечественных производителей аналитических приборов: НПП «Буревестник», НПКФ «Люмэкс», НПО «Химавтоматика», ЗАО «ЛЮиП» и т.д., а также ряда зарубежных фирм – производителей аналитического оборудования и аксессуаров к нему: Trespa – Голландия; Friatec – Германия; FAR – Италия; Plastifer – Италия; Binder – Германия; Центр Исследований и Развития КОО "Предприятие Эрдэнэт" (Монголо-Российское Совместное) – Монголия.

В-третьих, в работе приняли участие специалисты, заинтересованные в аналитических приборах в своей профессиональной деятельности. Это – представители высшей школы, заинтересованные в приборах, как средствах подготовки химиков-аналитиков, заведующие и ведущие специалисты аналитических лабораторий организаций, ответственных за природоохранную деятельность, предприятий геологоразведки, горнодобывающей, фармацевтической и пищевой промышленности.

В общей сложности на конференции присутствовало 234 человека, среди которых 27 докторов наук, включая 1-го академика и 1-го член-корр. РАН, 49 кандидатов наук.

Тематика конференции охватывала подавляющее большинство важнейших направлений аналитического приборостроения с приоритетным вниманием к инструментальным средствам в области хроматографических и спектральных



методов анализа. Кроме того, в специальных пленарных докладах внимание участников было привлечено к таким общим тенденциям в аналитическом приборостроении, как миниатюризация аналитических приборов – доклад к.х.н. М.Н Сляднева (СПбГУ) и автоматизация химического анализа – доклад д.т.н. А.Л. Москвина (НПО «Буревестник»).

Впервые на подобных конференциях внимание было уделено не только самим аналитическим приборам, реализующим различные методы анализа, но и аксессуарам к ним. В частности два пленарных доклада, представленных д.х.н. Г.И. Цизиным (МГУ) и д.х.н. О.В. Родинковым (СПбГУ), были посвящены методическим и техническим решениям проблем предварительного концентрирования в спектральном и хроматографическом анализе. Применяемые в сочетании с аналитическими приборами «сорбционные патроны» и «хроматомембранные ячейки», соответственно, оказываются эффективными аксессуарами химического анализа, позволяющими существенно расширить его возможности.

На конференции было заслушано 11 заказных пленарных докладов, 10 инициативных произносимых докладов и представлено 107 стендовых докладов. Помимо дискуссии по материалам заслушанных докладов участникам конференции была предоставлена возможность принять участие в 2-х круглых столах. Первый из них, проведённый под руководством чл. корр. РАН Ю.А. Карпова, был посвящён проблеме, волнующей всех пользователей аналитических приборов – внедрению систем менеджмента качества в аналитических лабораториях. Второй был ориентирован в первую очередь на преподавателей аналитической химии. На нём по инициативе зав. кафедрой аналитической химии СПбГУ Л.Н. Москвина были обсуждены новые возможности целевой подготовки химиков-аналитиков определённых специализаций в условиях двухступенчатой системы, включающей бакалавриат и магистратуру на этапе реализации магистерских программ. Первый круглый стол позволил заинтересованным участникам понять новые требования к организации деятельности прикладных аналитических лабораторий. Второй – увидеть положительные следствия от внедрения двухступенчатой системы подготовки специалистов на примере химиков-аналитиков, которые, в частности, могут решить кадровые проблемы

институтов и предприятий, заинтересованных в профессионально подготовленных аналитиках определённых специализаций.

В заключение участники конференции выразили благодарность Оргкомитету за прекрасную организацию как научной, так и культурной программы, и по предложению академика Золотова Ю.А. было принято решение о регулярном проведении подобных конференций в Санкт-Петербурге, как признанном центре отечественного аналитического приборостроения. С учётом периодичности проведения предыдущих конференций следующая 4-ая конференция «Аналитические приборы» намечена на 2011 год.

## **II Международный Форум «Аналитика и Аналитики»**

*Я.И. Коренман*

С 22 по 26 сентября 2008 г. в Воронеже проходил II Международный Форум «Аналитика и Аналитики». Организаторы – Научный совет РАН по аналитической химии, ГЕОХИ им. В.И. Вернадского, ИОНХ им. Н.С. Курнакова, Федеральное агентство по образованию, РХО им. Д.И. Менделеева, Администрация Воронежской области, Воронежская государственная технологическая академия. В подготовке Форума участвовало научный, организационный и международный координационный комитеты, секретариат. Финансовую поддержку оказали РФФИ и РАН.

Среди участников Форума – ученые, преподаватели и производственники из многих регионов России (от Петропавловска–Камчатского до Калининграда), стран ближнего и дальнего зарубежья. Организаторы встречали более 350 участников и гостей Форума. В программу были включены 133 устных и 567 стендовых докладов. От многих конференций по аналитической химии Форум отличается историографическим характером научной концепции, персонализацией выдающихся аналитиков прошлого и настоящего.

С пленарными докладами выступили Ю.А. Золотов, Г.А. Ягодин, Б.Я. Спиваков, Ю.Г. Власов, Г.А. Евтюгин, В.Г. Березкин, А.А. Белюстин, В.А. Шапошник и другие. С докладом о независимой экспертизе в России выступил А.Е. Карпов – один из руководителей экологической комиссии Общественной палаты РФ, многократный чемпион мира по шахматам.

Работало 14 секций, в которых обсуждались следующие проблемы – крупные научные школы и выдающиеся аналитики, преподавание аналитики, применение нанотехнологий и супрамолекулярных систем в анализе, методы установления структуры вещества и анализ поверхности, тест-методы анализа, электронный нос и электронный язык, аналитическое приборостроение, методы пробоотбора и пробоподготовки, химическая метрология, охрана окружающей среды, медицина, пищевая химия и биотехнология, химическая технология, судебная химия.

Среди авторов докладов было более 100 аспирантов, многие из них приехали в Воронеж и выступили с сообщениями. Около 20 устных докладов сделано докторантами. Пример привлечения молодых коллег к творческому участию в конференциях показал Самарский госуниверситет: вместе с научным руководителем Платоновым И.А. на Форум приехали 8 аспирантов, каждый со своим докладом.

На Форуме сделаны много докладов, выполненных при финансовой поддержке РФФИ и других организаций.

**Современная проблематика исследований в России в области  
рентгеноспектрального анализа по материалам VI Всероссийской  
конференции по рентгеноспектральному анализу**

*М.Н. Филиппов*

В бывшем СССР была одна из сильнейших в мире научная школа в области рентгеноспектрального анализа. Во многом, научные основы этого метода, а также целые направления созданы благодаря деятельности отечественных ученых. Достаточно упомянуть создание в начале 50 гг. электроннозондового рентгеноспектрального микроанализа в СССР (И.Б. Боровский, Н.П.Ильин и параллельно во Франции – Р. Кастен). Этот факт международно признан. Бесспорны успехи отечественных ученых в области рентгенофлуоресцентного анализа, рентгеновских методов изучения электронного строения атомов. Основоположником рентгеноспектрального анализа, аналитического рентгеновского приборостроения и основателем крупной научной школы в этой области являлся М.А. Блохин (1908-1995), столетию со дня рождения которого была посвящена конференция. На конференции было представлено 239 докладов, в

том числе 10 пленарных, 82 устных и 147 стендовых. Отдельное пленарное заседание было посвящено памяти М.А. Блохина. В работе конференции приняли участие ученые из 43 городов России, из Казахстана, Украины, Белоруссии, ФРГ, Италии. Характеризуя современное состояние исследований в области рентгеноспектрального анализа (на основе докладов, сделанных на конференции), можно выделить следующие основные направления:

- Развитие теории формирования аналитического сигнала и фона в рентгеноспектральном анализе. Это направление представлено в пленарных докладах Г.В. Павлинского (Иркутск) «Современная теория формирования рентенофлуоресцентного аналитического сигнала», А.В. Бахтиарова (Санкт-Петербург) «Рентгенофлуоресцентный анализ с использованием рассеянного излучения», а также в ряде устных докладов на секциях. В настоящее время идет завершение разработки количественной теории формирования аналитического сигнала в РФА, позволяющей создать универсальную процедуру анализа гомогенных объектов без использования образцов сравнения. Следует отметить углубление представлений о формировании фонового излучения в области линий легких элементов, повышение точности моделей первичного излучения, включая фокусирующие системы, дальнейшее развитие метода фундаментальных параметров.

- Рентгеноспектральные и рентгенодифракционные методы анализа важнейших объектов. На конференции наиболее полно были представлены доклады, посвященные анализу следующих объектов: промышленные продукты и полупродукты; геологические объекты, включая минеральное сырье; наноматериалы и продукция наноиндустрии; биологические и медицинские объекты; экологические объекты; произведения изобразительного искусства. Это направление исследований было представлено в пленарных докладах Г.И. Цизина, М.А. Статкуса и Ю.А. Золотова (Москва) «Рентгенофлуоресцентный анализ растворов: расширение возможностей метода за счет концентрирования», Ю.Г. Лаврентьева (Новосибирск) «Рентгеноспектральный микроанализ в геологии: новые тенденции», А.Г. Ревенко (Иркутск) «Особенности применения РСА для исследования материалов культурного наследия». Было проведено три секции по различным группам объектов (общее число устных докладов по этому

направлению – 44). Основной тенденцией при анализе промышленных объектов является создание специализированных приборов-автоматов, ориентированных на решение конкретной производственной задачи, например непрерывный контроль и управление процессами обогащения руд. Для этой цели разрабатываются специальные методические подходы и специальная аппаратура. Здесь необходимо отметить применение рентгенофлуоресцентных автоматических анализаторов драгоценных металлов (А.В.Бахтиаров, В.А.Зайцев, Санкт-Петербург – Норильск), создание специального методического обеспечения для анализа сплавов, основанное на оригинальном методе теоретических поправок для учета матричных влияний (Б.Д.Калинин, Санкт-Петербург). Наиболее широкое применение в рентгеноспектральный анализ имеет в металлургии. В области анализа геологических объектов лидирующее положение занимает электронно-зондовый микроанализ. На секции «Рентгеновский анализ геологических объектов и минерального сырья» представлены доклады, посвященные всему комплексу вопросов – от анализа метеоритов до каротажа скважин при геологоразведке. Новой для конференции такого профиля явилась секция «Рентгеновские методы исследования нанообъектов», в рамках которой были представлены специальные методы, ориентированные на анализ и диагностику нанообъектов. Серия докладов (Н.Н.Насонов, А.С. Кубанкин, П.Н.Жукова, Белгород) была посвящена диагностическим возможностям поляризованного тормозного излучения релятивистских электронов. Значительный интерес вызвал доклад Б.А.Малюкова (Москва), посвященный определению толщины нанослоев с помощью полного внешнего отражения рентгеновских лучей. Секция, посвященная анализу биологических и медицинских объектов, отличалась разнообразием подходов. Были представлены доклады, посвященные использованию синхротронного излучения (В.А.Трунова с соавторами, Новосибирск), традиционного рентгенофлуоресцентного анализа и рентгенофлуоресцентного микроанализа с капиллярной оптикой (Т.А.Куприянова с соавторами, Москва).

- Рентгеноспектральный анализ с использованием капиллярной оптики полного внешнего отражения и рентгеновская дифрактометрия. Это направление базируется на пионерских работах российского ученого – М.А. Кумахова, принявшего участие в конференции. Направление было представлено пленарными

докладами М.А.Кумахова (Москва) «Новое поколение аналитических инструментов на базе поликапиллярной оптики», С.Б. Дабагова (Фраскати, Италия) «О фокусировке рентгеновского излучения: от микро- к нановолноводам», в которых показана принципиальная возможность получения с помощью капиллярных волноводов пучков жесткого рентгеновского излучения нанометрового диаметра. Были проведены секции «Рентгеноспектральный анализ с использованием капиллярной оптики. Рентгеновская дифрактометрия» (9 докладов) и Рентгеновские методы анализа пленок, покрытий, поверхностных слоев. Специальные методы рентгеновского анализа» (9 докладов). Коллектив, руководимый М.А. Кумаховым (М.А.Кумахов, А.Г.Турьянский, А.В.Лютцау, Р.Х.Хамизов, Н.С.Ибраимов, А.А.Болотоков и др.) представил серию докладов, посвященных принципиально новым приборам, основанным на оригинальных принципах, разработанных авторами. В секционных докладах Е.В. Егорова и В.К.Егорова (Москва) представлен новый рентгенооптический элемент – плоский рентгеновский волновод-резонатор, позволяющий также формировать пучки нанометрового сечения. Применению явления полного внешнего отражения рентгеновских лучей для аналитических целей был посвящен пленарный доклад Н.В.Алова (Москва) «Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением: физические основы и аналитические применения», в котором был дан обзор современных достижений этой версии рентгеноспектрального анализа.

- Рентгеноспектральное определение формы нахождения элементов в твердом теле. Вещественный рентгеноспектральный анализ. Возможность использования особенностей рентгеновских спектров для установления формы нахождения элементов в твердом теле представляет принципиальный интерес для геологии и материаловедения. На конференции были представлены два оригинальных подхода к решению этой проблемы. В докладе Т.А. Куприяновой с соавторами (Москва) были представлены результаты исследования широкого круга неорганических веществ. Для определения формы нахождения элемента использован новый аналитический сигнал – относительная интегральная интенсивность последней эмиссионной линии спектра данной серии. Величина этого сигнала практически полностью определяется характером химической связи исследуемого элемента и не зависит от его концентрации в пробе. Совершенно другой подход был

продемонстрирован в докладе И.М. Куликовой (Москва), посвященному определению валентного состояния ряда переходных металлов и мышьяка в минералах, основанный на эффекте самопоглощения некоторых линий L-серии исследуемых элементов L<sub>2,3</sub> – краем поглощения этого же элемента.

- Развитие аналитического приборостроения для рентгеноспектрального анализа и рентгеновской дифрактометрии. Различным аспектам этого вопроса были посвящены пленарные доклады И.А. Брытова (Санкт-Петербург) «Рентгеновская флуоресцентная спектроскопия. Новые технологии и новые применения» и В.Я.Шкловера, А.В. Григорьева и А.Л. Васильева (Москва) «Современные методы электронно-зондового микроанализа». В докладах рассмотрены последние достижения мирового приборостроения – применение сверхпроводящих микрокалориметров для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, микроанализ в просвечивающей электронной микроскопии с компьютерной коррекцией аберраций, позволивший получить рекордную локальность определений, соответствующую нанометровому диапазону. Достижения отечественного приборостроения были отражены в докладах Е.М.Лукиянченко (Санкт-Петербург, НПО «Буревестник»), Б.Д. Калинина (Санкт-Петербург, НПО «Спектрон»), М.А. Кумахова с соавторами (Москва, Институт рентгеновской оптики), В.Д. Гелевера (Москва, «Диагностика-М», ), В.И. Николаева с соавторами (Санкт-Петербург, ООО «Научные приборы»). Были представлены научные доклады специалистами ведущих зарубежных фирм – «Bruker», ФРГ, «Thermo-Techno», США, «FEI-Company», США, «PANAnalytical», США, «Roengen Messtechnik», ФРГ, «Shimadzu», Япония. Это позволило сравнить достижения и тенденции отечественного и мирового приборостроения и донести актуальную информацию о новейших достижениях до научной общественности. Значительное внимание было уделено программно-методическому обеспечению аналитической аппаратуры – разработке математических моделей формирования аналитического сигнала, созданию имитаторов типа «виртуальный прибор», различным лабораторным информационным системам. Наиболее широко это направление было представлено в докладах Л.П. Коробейниковой с соавторами (Санкт-Петербург), Р.В. Ведринского с соавторами (Ростов-на-Дону), М.А.Степовича с соавторами (Калуга). Сравнивая тенденции развития аппаратуры и программного

обеспечения в России и за рубежом, можно отметить их соответствие общемировым. Наиболее сильные позиции, на уровне, соответствующем мировому, а в ряде случаев и опережающем его, находится разработка количественных моделей формирования аналитического сигнала в рентгенофлуоресцентном и электронно-зондовом анализе, разработка и производство кристалл-дифракционных спектрометров, рентгеновская дифрактометрия, разработка и создание приборов с капиллярной оптикой.

- Методика количественного рентгеноспектрального анализа и метрологическое обеспечение. В области методики количественного рентгеноспектрального анализа большинство работ было посвящено анализу конкретных объектов. Эти доклады были представлены в стендовых сессиях. Общие тенденции – расширение круга исследуемых объектов, снижение предела обнаружения, улучшение метрологических характеристик. В докладе А.Н. Смагуновой и В.А. Козлова (Иркутск) рассмотрен вопрос об изменении смыслового содержания основных метрологических характеристик рентгеноспектрального анализа после введения новых нормативных документов государственной системы обеспечения единства измерений.

- Электроннозондовый микроанализ и диагностика материалов. Специфика современного электроннозондового микроанализа состоит также в параллельном использовании ряда родственных методов, основанных на регистрации сигналов, возбуждаемых параллельно с рентгеновским излучением. Локальная катодолюминесценция как метод анализа и диагностики был рассмотрен в докладе М.А. Заморянской и С.Г. Конникова (Санкт-Петербург). Новый метод дифракции обратно рассеянных электронов в растровом электронном микроскопе был рассмотрен в докладах Л.Д. Исхаковой и С.В. Лаврищева (Москва) применительно к материалам волоконной оптики.

- История рентгеноспектрального анализа в СССР и России. Конференция была посвящена 100- летию со дня рождения основоположника рентгеноспектрального анализа и рентгеновского аналитического приборостроения в СССР, основателю крупнейшей в СССР научной школы в области рентгеновской спектроскопии и рентгеноспектрального анализа, профессору Ростовского ГУ (ныне в составе Южного федерального университета, Ростов-на-Дону) М.А. Блохину (1908-1995).



На специальном пленарном заседании выступили Ю.А. Золотов (Москва), В.Я. Никифоров (Ростов-на-Дону), В.П. Сахненко (Ростов-на Дону), А.В. Бахтиаров (Санкт-Петербург), Н.П. Ильин (Москва), Н.М. Блохин (Ростов-на Дону), М.Н. Филиппов (Москва). Отмечено, что в 50-70 гг. XX века в СССР была создана научная школа в области рентгеновской спектроскопии мирового уровня, традиции которой сохранились до нашего времени.

***Наиболее актуальные, с точки зрения мировой науки, проблемы в области рентгеноспектрального анализа и вклад российских ученых в их решение.*** Анализ тенденций развития рентгеноспектрального метода в мире позволяет выделить следующие ключевые проблемы и направления развития:

- Создание и развитие новых методов рентгеноспектрального и рентгенодифракционного анализа – рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением, локального рентгенофлуоресцентного анализа с использованием сфокусированных пучков жесткого рентгеновского излучения (применение капиллярной оптики, линз Френеля, специальных волноводов, использование свертонких электронных пучков). Определяющим является вклад российских ученых в создание электроннозондового микроанализа (И.Б. Боровский, Н.П. Ильин, Москва), создание капиллярной рентгеновской оптики и приборов на ее основе (М.А. Кумахов, Москва).

- Расширение круга исследуемых объектов (экологические объекты, растворы, археологические объекты, произведения искусства, медицинские ткани и жидкости, объекты нанотехнологии и продукция nanoиндустрии, электроннозондовый микроанализ диэлектриков). Определяющий вклад в области рентгенофлуоресцентного анализа в это направление внесли российские ученые А.Н. Смагунова, А.Г. Ревенко (Иркутск), А.В. Бахтиаров, Б.Д. Калинин, Р.И. Плотников (Санкт-Петербург), А.П. Никольский (Москва). В области электроннозондового микроанализа существенен вклад Н.П. Ильина, И.Б. Боровского, Т.А. Куприяновой, С.А. Дицмана, Ф.А. Гимельфарба, Н.В. Троневой, И.П. Лапутиной, И.А. Рощиной, М.Н. Филиппова (Москва), Ю.Г. Лаврентьева (Новосибирск), С.Г. Конникова (Санкт-Петербург).

- Развитие количественной теории формирования аналитического сигнала и создание расчетных методов построения градуировочной характеристики для

объектов произвольного состава (метод фундаментальных параметров). В области рентгенофлуоресцентного анализа вклад российских ученых весьма значителен (М.А.Блохин (Ростов-На-Дону), Н.Ф.Лосев, В.П.Афонин, Г.В.Павлинский, А.Л.Финкельштейн (Иркутск), В.Я.Бахтиаров (Магадан). В области электроннозондового микроанализа в теоретические вопросы существенный вклад внесен И.Б. Боровским (Москва), В.И. Рыдником (Москва), С.Г. Конниковым (Санкт-Петербург).

- Развитие методов определения формы нахождения элементов в твердых и жидких пробах с использованием эмиссионных рентгеновских спектров - В.И. Нефедов, Р.Л. Баринский, Т.А. Куприянова, И.М. Куликова (Москва), О.И. Сумбаев, И.А. Брытов, Б.Д. Калинин (Санкт-Петербург), Л.Н. Мазалов (Новосибирск).

- Создание новых принципов детектирования рентгеновского излучения, прежде всего микрокалориметров и использованием явления сверхпроводимости.

- Разработка математического обеспечения нового поколения – лабораторных информационных систем и систем типа «виртуальный прибор» для упрощения разработки методик количественного рентгеноспектрального анализа - Б.Д.Калинин (Санкт-Петербург), М.Н.Филиппов (Москва)

- Создание переносной малогабаритной рентгеноспектральной аппаратуры для экспресс-анализа вне лаборатории, приборов, ориентированных на полностью автоматическое решение определенной аналитической задачи (определение серы и хлора в нефтях, определение содержания целевого компонента в пульпах, определение микроэлементов в крови, определение марки сплавов т.д.). - НПО «Спектрон», Санкт-Петербург, НПО «Орелнаучприбор», (Орел), Институт рентгеновской оптики (Москва).

- Улучшение метрологических характеристик методик количественного рентгеноспектрального анализа, (снижение пределов обнаружения, повышение прецизионности анализа, сокращение времени проведения анализа, создание специальных комплектов стандартных образцов) - Г.И. Цизин, Москва.

- .Разработка научных основ методов идентификационного анализа на базе рентгеноспектрального анализа - Ю.А. Карпов, М.Н.Филиппов, Москва.

- .Применение новых источников возбуждения аналитического сигнала, прежде всего, синхротронного излучения – В.А. Трунова (Новосибирск), В.В. Аристов (Москва).

Влияние российских ученых на общее развитие рентгеноспектрального анализа является весьма заметным, целый ряд направлений возник в результате пионерских работ наших ученых. В последние годы несколько уменьшилось число публикаций в международных журналах (при сохранении общего числа публикаций в российских), что ослабляет влияние наших работ на общемировые тенденции.

**Обеспечение рентгеноспектрального анализа научными кадрами и оборудованием.** Подготовка научных кадров в области рентгеноспектрального анализа ведется на физическом факультете Южного федерального университета (Ростов-на-Дону), в Иркутском государственном университете, на физическом факультете Санкт-Петербургского государственного университета. Кадры высшей квалификации (аспирантура) готовятся во многих организациях: Московском государственном университете (рентгеноспектральный анализ – химический факультет рентгенодифракционные методы – физический факультет), Государственном технологическом университете «Московский институт стали и сплавов», Российском химико-технологическом университете им. Д.И.Менделеева (Москва), ГИРЕДМЕТе, ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН, Санкт-Петербургском ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН и ряде других организаций. В России существует несколько крупных научных школ в области рентгеноспектрального анализа и рентгеновской спектроскопии, в Иркутске (основатель – Н.Ф.Лосев), в Санкт-Петербурге (основатели А.Ф. Иоффе и П.И.Лукирский), Москве (И.Б.Боровский и В.И.Нефедов). Все это способствует поддержанию высокого научного уровня отечественных работ в этой области. Можно считать, что в настоящее время данная область исследований обеспечена научными кадрами. Аппаратурное обеспечение научных исследований существенно отстает от мирового уровня. Для научных исследований, в основном, используется зарубежное оборудование, которого недостаточно. В институтах РАН преимущественно используют аппаратуру производства 80-х гг. прошлого века или самодельные установки. Это существенно снижает темпы и качество исследований и, частично объясняет определенный

перевес, по сравнению с мировыми тенденциями, к проблемам теории метода и математическому моделированию. Несколько лучше в последние годы ситуация с оборудованием в учебных вузах, где созданы центры коллективного пользования. Ведущие промышленные предприятия оснащены в полной мере современным зарубежным и отечественным оборудованием.

**Решение конференции.** На VI Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу с международным участием заслушано 239 докладов, в том числе 10 пленарных, 82 устных секционных и 147 стендовых. Отдельное пленарное заседание было посвящено памяти М.А.Блохина. Приняли участие ученые из 43 городов России, Казахстана, Украины, Белоруссии, ФРГ, Италии.

Конференция отмечает, что в России развитие рентгеноспектрального анализа соответствует современным общемировым тенденциям. Наибольшие успехи достигнуты в области теории формирования аналитического сигнала в рентгенофлуоресцентном и электроннозондовом анализе, математическом моделировании полной аналитической процедуры, созданию новых методов анализа и диагностики, основанных на использовании рентгеновских лучей. Следует отметить приоритет российских ученых в области применения эмиссионных рентгеновских спектров для определения формы нахождения элементов, использовании концентрирования для снижения пределов обнаружения в рентгеноспектральном анализе, создании ряда специализированных промышленных анализаторов, разработке методического и программного обеспечения современных аналитических приборов. Необходимо также отметить достижения ряда отечественных производителей оборудования, успешно поставляющих относительно недорогие приборы с приемлемыми характеристиками (НПО «Спектрон» и ООО «Научные приборы», Санкт-Петербург, Институт рентгеновской оптики. Москва).

В ходе прошедших обсуждений выработано мнение относительно некоторых мер, которые должны способствовать развитию рентгеноспектрального анализа в России.

1. Более широко освещать современное состояние метода на страницах ведущих аналитических журналов – «Журнал аналитической химии» и «Заводская

лаборатория. Диагностика материалов». В частности, публиковать аналитические обзоры по данному направлению.

2. Для повышения уровня молодых ученых возобновить практику проведения школ-конференций с приглашением в качестве лекторов ведущих отечественных и зарубежных специалистов.

3. Обратить внимание исследователей и практических аналитиков на недостаточное внимание, уделяемое в нашей стране вопросам метрологического обеспечения рентгеноспектрального анализа.

Конференция выражает глубокую признательность ведомствам, организациям и фирмам, оказавшим финансовую поддержку при ее проведении (Российский фонд фундаментальных исследований, Российская академия наук, ООО «Аналитические Экс-Рэй Системы», ООО «Системы для микроскопии и анализа», АОЗТ «Южполиметалл-Холдинг», ООО «Брукер», ООО «Термо Техно», НПО «Спектрон», ЗАО «Научные приборы», ООО «Аналит»).

Очередную конференцию по рентгеноспектральному анализу провести в 2010 году. Место и сроки проведения уточнить до декабря 2008 г. Организует проведение конференции комиссия по методам рентгеноспектрального анализа Научного совета РАН по аналитической химии (председатель – д.т.н. А.Г.Ревенко, Иркутск).

### **VIII Научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока»**

С 13 по 18 октября 2008 г. в Томском политехническом университете прошла VIII научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока 2008» (АСДВ–2008). Учредителями конференции явились Российская академия наук; Научный совет РАН по аналитической химии; Сибирское отделение НСАХ РАН; Томский политехнический университет. Официальными спонсорами конференции выступили «ИНТЕРТЕК Трейдинг Корпорейшн» и «Шелтек АГ».

На конференции работало восемь секций: Химические и физико-химические методы; Спектрометрические методы; Электрохимические методы; Хроматографические методы; Анализ биологических, медицинских и фармацевтических объектов; Анализ объектов окружающей среды; Метрология, стандартизация методик анализа, хемометрика и математическое обеспечение

аналитической химии; Образование в АХ. Выступили с докладами 215 человек, сделано 12 пленарных и ключевых докладов, 53 устных и 150 стендовых докладов. Отмечено, что помимо традиционно широкого участия представителей научной общественности городов Сибири увеличивается интерес, проявляемый к конференции, со стороны представителей европейской части РФ, ближнего и дальнего зарубежья (Чехия, Болгария, Казахстан и др.). Информационная поддержка осуществлялась с помощью сайта конференции <http://asfe08.tpu.ru/>. Регистрация участников конференции и прием тезисов докладов был организован путем «on-line» системы, расположенной на сайте конференции.

В рамках конференции проводился круглый стол «Анализ наноматериалов» и были организованы экскурсии на учебно-научный ядерный реактор НИИ ядерной физики, НИЦ перспективных и нетрадиционных технологий «Спектр». Кроме научной программы участники конференции имели возможность познакомиться с достижениями аналитического приборостроения на выставке научных разработок и оборудования фирм разработчиков и дистрибьюторов аналитического оборудования («ИНТЕРТЕК Трейдинг Корпорейшн», «Лесо», «Термо Техно», «Мерк КГаА», «Нетч-Герэтебау ГмбХ», «Найтек Инструментс», «БНС», «Дельрус» и др.), а также был проведен семинар-презентация оборудования и разработок международной корпорации «Шелтек АГ».

С пленарными докладами выступили: проф. **В.И. Вершинин** «История химического анализа и аналитической химии: периодизация, проблемы, перспективы» (Омский ГУ); проф. **А.И. Сапрыкин** «Атомно-спектрометрические методы анализа высокочистых веществ и функциональных материалов»; проф. **О.В. Шуваева** «Определение химических форм микроэлементов в объектах окружающей среды. Современное состояние вопроса» (ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск); проф. **В.В. Малахов** «Химический состав функциональных материалов, его макро-, микро-, наноструктурная организация и методы определения» и проф. **В.Н. Сидельников** «Поликапиллярные колонки для экспрессной газовой хроматографии и их возможности» (ИК им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск); проф. **В.М. Грузнов** «Проблемы экспрессной аналитики обнаружения взрывчатых веществ» (Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Новосибирск); проф. **В.Н. Лосев**

«Супрамолекулярные сорбенты на основе дисперсных неорганических оксидов с фиксированными полигексаметиленгуанидином и комплексообразующими реагентами в неорганическом анализе» (Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», г. Красноярск); проф. **Н.А. Колпакова** «Закономерности электроосаждения и электроокисления бинарных электролитических осадков» (Томский ПУ).

В связи с тем, что конференция принесла несомненную пользу в научном развитии и в установлении контактов между учебными и научными учреждениями различных городов России, оргкомитет конференции принял решение – рекомендовать продолжение проведения конференции с периодичностью 1 раз в три года.

### Семинары

- Московский семинар по аналитической химии (6 заседаний);
- Московский семинар по анализу объектов окружающей среды (3 заседания);
- Московский семинар «Аккредитация и обеспечение качества аналитических работ» (1 заседание);
- «Аналитический контроль в нефтегазовом комплексе» (Москва, 1 заседание);
- Городской семинар экоаналитических и санитарно-промышленных лабораторий (Ижевск, 1 заседание);
- Республиканский семинар химико-аналитических лабораторий по испытанию нефтей (Удмуртия, Ижевск, 1 заседание);
- Семинар для сотрудников аналитических служб предприятий машиностроительного комплекса «Повышение качества продукции предприятий машиностроительного комплекса путем совершенствования системы аналитического контроля химического состава материалов и технологических процессов» (Самарский ГУ, кафедра аналитической и экспертной химии).

*Московский семинар по аналитической химии.* В 2008 г. проведено 6 заседаний, на которых присутствовало 260 человек.

Тематика семинаров:

1. Обработка спектральной информации;
2. Модификационные методы определения органических веществ;
3. Анализ сложных объектов;
4. Капиллярный электрофорез;
5. Тест-методы;
6. Метод ICP-MS.

На заседании семинара 26 февраля было представлено три доклада сотрудников лаборатории оптического спектрального анализа и стандартных образцов ИГХ СО РАН. В докладе д.т.н. Васильевой И.Е. в историческом аспекте было показано развитие способов обработки спектральной информации в дуговом атомно-эмиссионном анализе (АЭА) твердых природных и техногенных образцов. Показаны особенности, преимущества и ограничения визуальной и инструментальной интерпретации спектров. Предложены пути решения проблем перехода к компьютерной обработке. По итогам испытания отдельных звеньев и системы в целом продемонстрировано улучшение метрологических характеристик результатов прямого АЭА при сохранении многоэлементности (информативность), широкого диапазона содержаний от предела обнаружения до десятков %, устойчивости результатов к спектральным и неспектральным помехам, обусловленным присутствием в спектрах молекулярных полос, наложений линий мешающих элементов, изменением макросостава образцов. В докладе инженера С.М. Павлова был рассмотрен созданный на основе разработанной информационной модели компьютерной обработки спектров интегрированный программный продукт "Автоматическая расшифровка дуговых атомно-эмиссионных спектров" – ИПП АРДЭС. ИПП АРДЭС зарегистрирован в Реестре программ для ЭВМ Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и торговым знакам РФ (авторы И.Е. Васильева, С.М. Павлов, Е.В. Шабанова). Для удобства аналитика в программе реализованы процедуры создания шаблона аналитической методики; выполнения анализа по шаблону выбранной методики; проверки качества полученных результатов согласно ГОСТ РФ ИСО 5725-1.6-2002. В докладе к.т.н. Е.В. Шабановой "Использование многомерных градуировок для расширения возможностей методик атомно-эмиссионного анализа" рассмотрено применение ИПП АРДЭС к двум методикам



прямого атомно-эмиссионного анализа, аттестованным в Институте геохимии СО РАН: "Методика количественного атомно-эмиссионного анализа геологических образцов по способу вдувания-просыпки" и "Определение примесей в природных кварцитах, обогащенном кварце и кристаллическом кремнии". Получение экспрессных количественных результатов прямого АЭА является экономически выгодным, так как они могут быть использованы на этапах поисковых и оценочных геолого-геохимических работ, а также при технологических исследованиях.

Следующий семинар, 25 марта, был посвящен модифицированным методам определения органических веществ. Были представлены новые модификации колонок для газовой хроматографии (О.О. Найда (ГЕОХИ РАН)). Автор сообщил о первых результатах использования уникальных поликапиллярных колонок имевших около 1 млн. каналов с диаметром 3 – 10 мкм. Использование таких колонок позволит достигнуть эффективности в жидкостной хроматографии порядка 500 – 600 т.т. при длине колонки 20 – 30 см. Д.х.н. Руденко Б.А. (ГЕОХИ РАН) познакомил слушателей с циркуляционной хроматографией. Рассмотрены схемы газовых хроматографов, позволяющие организовать циркуляцию в замкнутом контуре части анализируемой пробы. Метод позволяет разделять пробы от 10 до  $10^{-5}$  грамм с эффективностью от 10 – 40 тысяч до нескольких миллионов теоретических тарелок. Доклад д.т.н. Зуева Б.К. (ГЕОХИ РАН) был посвящен новому методу исследования вещества – окситермографии, изучающей зависимости потребления кислорода от температуры образца в процессе его окисления в бинарной смеси кислород – инертный газ. В окситермографии, в отличие от термогравиметрии, мерой протекания химических процессов в образце является выделение или потребление кислорода в процессе программированного нагрева образца в газовой атмосфере. Получаемая окситермограмма несет информацию о структуре органического вещества, являясь своеобразным «отпечатком пальцев», и может использоваться для идентификации смеси органических веществ.

Семинар 23 апреля прошел в рамках 32 Годичной сессии НСАХ РАН и 6-й Международной выставки «А-TESTex2008» в Крокус-Экспо». Информация о докладах помещена выше в хронике 32-й Годичной сессии совета.

На семинаре по капиллярному электрофорезу, 27 мая, в докладе Е.П. Свидрицкого (НТЦ «БиАСеп») рассматривалось новое направление в капиллярном электрофорезе – поиск новых псевдостационарных фаз для электрокинетической хроматографии. Примером такой фазы может служить сложная «сверхмицелла», образующаяся в результате взаимодействия ПЭК акриловой кислоты и катионного поверхностно-активного вещества УТАВ. Внутри «сверхмицеллы» внедрено гидрофобное масло – гептан. Другим типом псевдостационарных фаз является впервые использованные в капиллярном электрофорезе биконтинуальные микроэмульсии. Основа фаз – водный буферный раствор и гептан. П-донорные ароматические масла используются в качестве псевдостационарных фаз для разделения близких по структуре соединений. Освещены исследования по созданию новых модифицированных капилляров-монолитов. В докладе «Капиллярный электрофорез как метод анализа и доклинического исследования лекарственных препаратов на примере комплексов металлов» (Фотеева Л.С. (ГЕОХИ РАН)) приводятся результаты исследования новых противораковых препаратов на основе комплексов металлов. Показана возможность определения основных фармацевтических характеристик разрабатываемых препаратов с использованием различных вариантов метода капиллярного электрофореза. Сделан вывод о перспективности использования этого метода для сокращения срока и снижения стоимости разработки лекарств. Следующее сообщение «Опыт использования КЭ в аналитической службе и ВУЗах России» (Гремяков А.И., «Люмэкс» г. Москва) носило информационно-рекламный характер, приведены данные о насыщенности аналитических и исследовательских лабораторий РФ приборами капиллярного электрофореза; о метрологическом обеспечении выпускаемых приборов. В России в настоящее время действуют 5 ГОСТов, использующих метод КЭ, более 10 методик уровня МВИ и ПНДФ.

На семинаре, посвященном химическим тест-методам (23 октября), поднимались вопросы «от разработки до производственных средств». В докладе д.х.н. Е.И. Моросановой представлены результаты исследований, проводимые на кафедре АХ МГУ им. М.В. Ломоносова. Для создания эффективных тест-средств изучены особенности протекания различных хромогенных реакций в ксерогелях кремниевой кислоты и в мицеллярных средах. Синтезировано и исследовано более

50 новых материалов. Возможность иммобилизации различных аналитических реагентов и их смесей способствует осуществлению хромогенных аналитических реакций (комплексобразования, окисления-восстановления, синтеза) и создает базу для определения различных неорганических и органических веществ. С целью коммерциализации результатов в 2004 году создано ООО «МедЭкоТест». Тест-системы и спектрофотометрические методики прошли государственную метрологическую аттестацию и разрешены к применению. Т.А. Матюшина (МГУ) рассказала об экспрессных методиках определения полифенолов в растительном сырье и напитках, разрабатываемых с использованием модифицированных золь-гель материалов на основе оксида кремния. Реализуются два подхода: тест-определение и определение в потоке. Показаны возможности различных вариантов последовательного инъекционного анализа: традиционного, микроварианта («лаборатория на клапане»), с инъекцией частиц.

С обзорным докладом «ИСП-МС: состояние и перспективы» (25 ноября) выступил д.ф.-м.н. М.А. Большов (Институт спектроскопии РАН, МГУ). Значительная часть его доклада была посвящена проблемам влияний в методе ИСП-МС и способам учета или устранения этих влияний. Значительный прогресс достигнут в разработке методов прямого анализа твердых проб – комбинация лазерного испарения с ИСП-МС анализом испаренного материала (ЛА-ИСП-МС). В докладе обсуждаются достоинства и факторы, влияющие на точность и правильность результатов анализа. Освещены результаты исследований, направленные на совершенствование отдельных узлов спектрометров. Руководитель Аналитическом сертификационном испытательном центре, аккредитованном в системе аккредитации аналитических лабораторий (АСИЦ ИПТМ РАН), к.х.н. В.К. Карандашев ознакомил слушателей с возможностями метода ИСП-МС при анализе различных высокочистых металлов (Al, Cu, Sc и т.п.) и полупроводников (Si, Ge с природным и смещенным распределением изотопов), а также объектов окружающей среды (природные и питьевые воды, грунты и донные отложения, аэрозоли, пробы растительного происхождения). Обсуждены преимущества использования метода ИСП-МС совместно с методом ИСП-АЭС. Приведены методики элементного анализа различных объектов, метрологические характеристики (определяемые элементы, пределы определения, погрешности), а

также примеры участия центра в международных круговых анализах. С докладом о применении LA-ICP-MS для U-Pb датирования минералов выступил д.г.-м.н. Ю.А. Костицын (ГНОХИ РАН). Он остановился на используемой аппаратуре - ICP-MS Element-XR с системой лазерной абляции UP-213 (New Wave), на проанализированных объектах - цирконе, как урансодержащем минерале с низким исходным содержанием нерадиогенного свинца. Проведена модернизация лазерной ячейки (камеры) для снижения фона свинца – металлическая ячейка заменена на ячейку из оргстекла. Рассмотрены возможности и ограничения метода. Представлены результаты датирования как очень молодых цирконов (из пород срединно-океанических хребтов), так и древних.

*Московский семинар по анализу объектов окружающей среды.* В 2008 году Эколого-аналитической ассоциацией «Экоаналитика» на базе Химического факультета МГУ проведено три заседания московского семинара по анализу объектов окружающей среды. Были заслушаны доклады С.В.Новикова «Методы анализа при сопровождении работ по ликвидации химического оружия», В.Н.Блинова «Использование современных методов газохроматографического анализа при санитарно-гигиенической оценке товаров детского ассортимента», Л.С.Пономарёвой «Некоторые вопросы экологического нормирования», Н.П. Колбягина «Элементный органический анализ в контроле объектов окружающей среды», Е.В.Рыбаковой «Анализ различных типов вод методом ионной хроматографии». На семинаре по элементному анализу (Химфак МГУ, 2-4 декабря 2008 г.) представлены лекция «История развития элементного органического анализа. Ретроспективный обзор» (А.Г.Буяновская) и доклад «Elementar Microcube в ИНЭОС РАН. Опыт использования» (С.Л.Дзвонковский).

### **Курсы повышения квалификации**

- по рентгенофлуоресцентному методу анализа и метрологии аналитической химии (140 часов, Иркутск, Иркутский ГУ),
- «Метрология в аналитической химии. Контроль качества работы аналитических лабораторий» (72 часа, (Петропавловск-Камчатский, Иркутский ГУ, Камчатский центр сертификации и метрологии);
- "Методические основы атомного эмиссионного спектрального анализа (с применением анализатора МАЭС)", (72 часа, Екатеринбург, УГТУ-УПИ);

- "Методические основы атомного спектрального анализа» (72 час. ОАО "Златоустовский металлургический завод", УГТУ-УПИ).

- Краткосрочные курсы повышения квалификации (72 часа) на базе предприятий: ООО «Аргон» (г. Балаково, 9.04 - 18.04); ОАО «Тольяттиазот» (12.05 - 21.05) ; ОАО «Промсинтез» (8.10 - 17.10); ЗАО «Нефтехимия» (8.10 - 17.10). (Центр повышения квалификации и переподготовки специалистов Самарского ГУ, Кафедра аналитической и экспертной химии Самарского ГУ).

### **Работа комиссий и отделений совета**

**Комиссия по хемометрике.** Началась работа в рамках международного проекта "Дистанционное обучение хемометрике магистров естественнонаучных специальностей". Проект поддержан Советом министров северных стран. В проекте участвуют: С-Петербургский университет растительных полимеров, Lappenranta University, Aalborg University Esbjerg, Институт химической физики РАН. Координатор проекта: проректор СПбГТУРП – Ходырева Н.В., тел. (812) 786-5809. Результаты работы публикуются на сайте <http://www.chemometrics.ru/> .

Продолжается работа над проектом "Обеспечение российских университетов программой the Unscrambler (компания CAMO, Норвегия) для обучения и научных исследований". В проекте участвуют 19 университетов. Программное обеспечение поставляется бесплатно. Координатор проекта: доцент ОмГУ – Власова И.В., тел. (3812) 642485.

**Комиссия по международным делам** поддерживает постоянную связь с Европейской ассоциацией химических и молекулярных наук (EuChemS). С 2008 г. представителями НСАХ РАН в EuChemS являются академик Ю.А. Золотов - председатель совета, д.х.н., профессор Т.Н. Шеховцова - в Центральном органе ассоциации, чл.-корр. Б.Я. Спиваков - в Отделении аналитической химии, д.т.н. А.Г. Ревенко - в Рабочей группе по сохранению культурного наследия и д.х.н. Г.А. Цирлина - в Отделении электрохимии. Д.х.н. П.С. Федотов избран титулярным членом Комитета Отделения ИЮПАК «Химия и окружающая среда» и активно работает в этом Комитете. Чл.-корр. РАН Б.Я. Спиваков и О.А. Шпигун были

включены в состав Международного научного комитета конференции «Евроанализ 2009» (6 - 10 сентября, Австрия, Инсбрук).

**Комиссия по истории и методологии АХ.** Подготовлены к публикации труды М.С. Цвета (исполнитель Е.М. Сенченкова).

Опубликованы статьи по истории аналитической химии:

В.А. Шапошник. Нернст и аналитическая химия // Журнал аналитической химии. 2008. Т. 63. № 2. С. 218-120.

В.Г. Березкин В.Г. Вклад Н.А. Измайлова и М.С. Шрайбер в создание тонкослойной хроматографии (к 70-летию публикации первой работы) // Журнал аналитической химии. 2008. Т.63. № 4.

На II Международном форуме «Аналитика и аналитики» (Воронеж, 2008) были сделаны доклады по истории аналитической химии:

- Ю.А. Золотов. «Крупнейшие зарубежные аналитики XX века и их связи с российскими коллегами».
- Ю.Г. Власов. «Химические сенсоры: субъективный взгляд на объективную историю их развития».
- А.А. Белюстин. «100 лет стеклянного электрода».
- В.Г. Березкин. «Хроматография в тонком слое: история открытия и перспективы развития».
- В.А. Шапошник. «О новейшей истории аналитической химии».
- В.П. Антонович. «В.А. Назаренко и одесская школа аналитиков».
- В.М. Островская. «Научная школа профессора В.М. Дзиомко».
- В.И. Астафуров. «История лаборатории № 9 института Бочвара – ведущей аналитической лаборатории атомной отрасли России».
- М.И. Дегтев. «Становление и развитие научной школы химиков-аналитиков на Западном Урале».
- Л.Г. Лавренева, В.В. Коковкин. «Основатели кафедры аналитической химии Новосибирского государственного университета».
- Н.И. Кокурин, Г.Л. Кокурина «Становление аналитической химии в г. Иваново».

**Комиссия по информационной поддержке совета.** Основной задачей комиссии является поддержка и развитие электронной среды для сообщества

Российских химиков-аналитиков с целью обеспечения эффективной работы подразделений и членов совета. Традиционно поддерживается Интернет-портал НСАХ РАН «Аналитическая химия в России» ([www.rusanalytchem.org](http://www.rusanalytchem.org)) на котором размещается основная информация о работе совета и проводимых мероприятиях.

Развивается электронная система для интерактивной работы подразделений НСАХ РАН с использованием новой информационной технологии MS Windows SharePoint Services (<http://www.rusanalytchem.org/wss>). С использованием этой системы развернуты сайты конференций, включенных в программу НСАХ РАН: Всероссийская конференция по рентгено-спектральному анализу (2008 г) и Всероссийская конференция "Аналитика России" (2009 г.). Созданы сайты для всех подразделений НСАХ РАН. К сожалению, приходится снова констатировать, что не все руководители соответствующих комиссий используют этот инструмент для размещения и сбора информации. Комиссия постоянно участвует в работе Международной выставки «АналитикаЭкспо» и крупных конференциях по аналитической химии с информационными материалами по порталу и электронной системе Научного совета.

В 2009 году начата работа по разработке онтологии аналитической химии. Для этого разработана схема реляционной базы данных для организации логической связи многоязычных семантических групп терминов, служащих основой создания онтологии. Проведено наполнение базы данных из различных официальных источников на русском и английском языках (термины по общим вопросам аналитической химии, метрологии, их дефиниции и др.). Схема данных предусматривает построение иерархии терминов и выявление их логических многоуровневых связей. В 2009 г. предполагается публикация глоссария на сайте НСАХ РАН.

**Комиссия по аналитическим приборам** принимала участие в организации 3-ей Всероссийской конференции по аналитическим приборам (22 - 26 июня 2008 г., Санкт-Петербург), в организации выставки приборов на VI Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу (5 - 10 октября 2008 г., Краснодар - Туапсе), в организации нескольких заседаний Московского семинара по аналитической химии, тематика которых была связана с аналитическими приборами.

*Комиссия по анализу нефти и нефтепродуктов* организовала и провела 16 апреля семинар "Аналитический контроль в нефтегазовом комплексе" (РГУНГ им. И.М. Губкина, Комиссия по анализу нефти и нефтепродуктов НСАХ РАН, Секция научных основ переработки нефти, угля, газа и возобновляемого природного сырья Научного Совета РАН по научным основам химической технологии), число участников – 50.

*Комиссия по электрохимическим методам анализа* организовала и провела 7-ю Всероссийскую конференцию по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2008» (РАН, НСАХ РАН, Институт органической химии УНЦ РАН, Башкирский ГУ, НИИ безопасности жизнедеятельности Республики Башкортостан) – 150 участников.

*Комиссия по оптическому спектральному анализу* в 2008 г. участвовала в подготовке и проведении международного семинара по спектроскопии с перестраиваемыми диодными лазерами (DLS-9). В работе семинара принимала участие большая группа экспертов из МАГАТЭ.

*Комиссия по масс-спектрометрии (Всероссийское масс-спектрометрическое общество)*. Проведен обучающий семинар “Практические аспекты применения методов ГХ-МС и ВЭЖХ-МС”. Лекции в течение двух полных рабочих дней читали ведущие Российские специалисты и представители приборостроительных компаний. Число слушателей превысило 50 человек.

В издательстве WILEY вышел в свет учебник по масс-спектрометрии для университетов стран Европейского сообщества “Mass spectrometry: instrumentation, interpretation and application”. Раздел “Introduction to mass spectra interpretation: organic chemistry” написан профессором А.Т.Лебедевым.

*Комиссия по рентгеновским методам анализа*. С 5 по 10 октября 2008 г. в п. Агой (Туапсе) проведена VI Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу с международным участием, посвящённая 100-летию со дня рождения проф. М.А. Блохина. Организаторы: НСАХ РАН, ИОНХ РАН, МГУ, ЮФУ, КубГУ, комиссия по рентгеновским методам анализа НСАХ РАН. Сделано докладов 239. Число участников – 187 человек.

**Ассоциация аналитических центров «Аналитика»**



Ассоциация проводит работы по информационной поддержке аналитических лабораторий. С этой целью организовано:

- оказание информационных услуг по отдельным направлениям деятельности лабораторий (цветные металлы, драгоценные металлы, черные металлы, нефть и нефтепродукты, пищевая продукция, вода, воздух, почвы, и др.);

- обеспечение лабораторий нормативными документами по их заявкам;

- публикация информации на сайте ассоциации в Интернете.

Продолжено издание информационного бюллетеня, который выходит ежеквартально.

Ассоциация активно сотрудничает с журналами «Заводская лаборатория (Диагностика материалов)», «Партнеры и конкуренты», «Accreditation and quality assurance», «Экология производства».

За прошедший год Ассоциацией подготовлены переводы ряда международных документов ИЛАК (Международная организация по аккредитации лабораторий), «Политика по прослеживаемости ИЛАК» ИЛАС P10, «Руководство по классификации несоответствий» ИЛАС G20 и др.

Представители ААЦ «Аналитика» принимают активное участие в общественных обсуждениях проектов технических регламентов, организуемых Государственной думой и Российским союзом промышленников и предпринимателей». ААЦ «Аналитика» является членом СУПР – Союза участников потребительского рынка».

**В области повышения квалификации** активную работу ведут члены ассоциации УНИИМ, ВНИИМ, ВНИИМС МНИИЭКОТЭК, ЗАО «РОСА» и другие. Ассоциацией «Аналитика» совместно с Регистром сертификации персонала УНИИМ организовано повышение квалификации экспертов по аккредитации, по результатам которого продлены сертификаты 42 экспертам по аккредитации аналитических лабораторий. Ассоциация «Аналитика» совместно с «Металлсертификатом» проводит обучение по программе «Аккредитация аналитических лабораторий».

В 2008 году Ассоциация «Аналитика» возобновила проведение семинара «Аккредитация и обеспечение качества аналитических работ». Семинар состоялся

на территории ВИМСа им. Федоровского 18 июня 2008 года, в его работе приняли участие более 100 человек.

В рамках Ежегодного собрания Ассоциации, проводившегося в период с 03 по 07 марта в пансионате «Клязьма», было организовано несколько тематических круглых столов и семинаров для экспертов и руководителей лабораторий.

**В области стандартизации:** принят ГОСТ Р ИСО/МЭК 17011-2008 «Общие требования к органам по аккредитации, аккредитующим органы по оценке соответствия». Перевод данного стандарта был подготовлен Ассоциацией «Аналитика» совместно с ВНИИС. Принят разработанный Ассоциацией «Аналитика» ГОСТ Р 52960-2008 «Аккредитация судебно-экспертных лабораторий. Руководство по применению ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025». Данный стандарт вводится в действие с 01 мая 2009 года с правом досрочного применения.

Многие члены ассоциации «Аналитика» принимают участие в **межлабораторных сравнительных испытаниях (МСИ)**. Например, ЗАО «РОСА» - в МСИ сточных, природных и питьевых вод, ИНХС им.А.В.Топчиева РАН - в МСИ нефти и продуктов ее переработки, по определению нефтепродуктов в почвах и отходах. В УНИИМ, Ярославском филиале ФГУ «СИАК по Центральному региону», Институте стандартных образцов, ВНИИАгрохимии и других организациях ведут работы по проведению МСИ.

Информация по проводимым членами ассоциации МСИ публикуется на сайте Ассоциации. Ассоциация приглашает всех, кто заинтересован в публикации на сайте сведений о проводимых МСИ, присылать информацию на электронный адрес [info@analitica.org.ru](mailto:info@analitica.org.ru) /

Лаборатории, аккредитованные членами ассоциации, приняли участие в 2х международных программах межлабораторных сличений (по механическим испытаниям и пестицидам), организованных АПЛАК (Организацией по Азиатско-тихоокеанскому сотрудничеству по аккредитации лабораторий).

**Международное сотрудничество.** В сентябре 2008 года Ассоциация прошла международную проверку объединенной международной комиссией ИЛАК и АПЛАК на предмет соответствия требованиям международного стандарта ИСО/МЭК 17011 и документам ИЛАК и АПЛАК в части проведения работ по аккредитации аналитических лабораторий. В целом, результат проверки

положительный, комиссия сочла орган по аккредитации готовым к подписанию Соглашения о взаимном признании после представления и принятия отчета о проведенных корректирующих мероприятиях. Отчет был направлен в АПЛАК в ноябре 2008 года, результаты рассмотрения и голосования по Органу по аккредитации будут представлены в мае 2009 года на заседании Совета по Соглашению АПЛАК в Гонконге.

В 2008 году Ассоциация приняла участие в работе Генеральной ассамблеи ИЛАК и Генеральной ассамблеи АПЛАК, которые проходили в Швеции и Сингапуре соответственно.

Как член ИЛАК и АПЛАК Ассоциация принимает участие в голосованиях по приему новых членов и по принятию документов ИЛАК и АПЛАК, в том числе таких основополагающих, как текст Соглашения о взаимном признании АПЛАК.

### **Эколого-аналитическая ассоциация “Экоаналитика”**

**5 июня 2008 г.** в рамках международного конгресса «ЭКВАТЭК» в Москве провела конференцию *«Методы анализа и контроля качества воды»*. Руководители конференции М.М. Залетина (Эколого-аналитическая ассоциация «Экоаналитика», Москва) и И.А. Мельницкий (МУП «Уфаводоканал»). В работе конференции приняло участие около ста человек из различных регионов России и из-за рубежа. Программа была составлена в виде двух блоков - «Физико-химические методы анализа воды» и «Методы контроля биологических свойств и микробиологического состава воды». Заслушано 16 устных докладов.

### **Центральный регион**

**1 - 3 декабря,** Нижний Новгород, **ИХВВ РАН:** симпозиум «Новые высокочистые материалы», посвященный 90-летию академика Г.Г.Девярых и 20-летию Института химии высокочистых веществ РАН, (ОХНМ РАН, НСХВВ РАН, НСАХ РАН, ИХВВ РАН, Нижегородский ГУ им. Н.И. Лобачевского). В работе симпозиума приняло участие 140 отечественных специалистов, в том числе 35 иногородних. Были представлены доклады из 27 организаций Москвы, Санкт-Петербурга, Новосибирска, Нижнего Новгорода, Владимира, Кирова и других городов. Обсуждались вопросы методологии аналитической химии и анализа,

высокоочищенных веществ и материалов. Заслушан и обсужден 31 устный доклад, сделано 50 стендовых сообщений.

**22- 26 сентября, Воронеж:** II Международный Форум «Аналитика и Аналитики»

(РАН, НСАХ РАН, ГЕОХИ РАН, ИОНХ РАН, РХО им. Д.И.Менделеева, Воронежская ГТА, Администрация Воронежской области), число участников - 395.

***Воронежский ГУ, кафедра АХ:***

- на кафедре аналитической химии в 2008 издано 6 номеров журнала «Сорбционные и хроматографические процессы».

- принято участие в организации и проведении III Международной конференции «Сорбенты как качество жизни», прошедшей 22-24 сентября в Белгороде;

- защищены 2 кандидатских и представлена к защите 1 докторская диссертации по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

**Северо-Западное отделение**

**22 – 26 июня, Санкт-Петербург:** 3-я Всероссийская конференция «Аналитические приборы» с международным участием, (Российская академия наук, НСАХ РАН, ВХО им. Д.И. Менделеева, кафедра АХ Санкт-Петербургского ГУ, Центр экологической безопасности РАН), 234 участника.

***ИАиП РАН.*** Разработки Института демонстрировались на выставках:

- Московский Международный салон инноваций и инвестиций (3 – 6 марта);
- 6-ая Международная специализированная выставка А-TESTех (Аналитика), Москва (22-25 апреля);
- Выставка высоких технологий в рамках XII Петербургского международного экономического форума, (8 – 10 июня).
- XIV международная выставка-конгресс "ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ. ИНВЕСТИЦИИ", Санкт-Петербург (22 - 25 сентября).
- Российская национальная выставка в Индии, Дели (25–28 ноября)
- Международный форум по нанотехнологиям. Москва (3-5 декабря).
- 18-й Международная выставка «Здравоохранение 2008», Москва (8-12 декабря).

Разработка "Лаборатория для анализа нуклеиновых кислот на основе ПЦР в реальном времени" награждена:

- Золотой медалью и дипломом Московского Международного салона инноваций и инвестиций;

- Золотой медалью и дипломом I степени XIV Международной выставки-конгресса "ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ. ИНВЕСТИЦИИ".

Разработка «Настольный времяпролетный масс-спектрометр MX5310(11)» награждена Золотой медалью и дипломом Московского Международного салона инноваций и инвестиций.

Разработка "Квадрупольный настольный масс-спектрометр MS7-800" награждена Серебряной медалью и дипломом II степени XIV Международной выставки-конгресса "ВЫСОКИЕ ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ. ИНВЕСТИЦИИ".

**«ВНИИМ им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА».** Научно-исследовательским отделом госэталонов в области физико-химических измерений ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» были организованы:

- семинар «Применение новых нормативных документов для определения физико-химических свойств и показателей качества природного газа» (с 30 июня по 4 июля)

- заседание ТК 1.8 «Физико-химия» КОOMET (14-15 мая)

Сотрудники отдела приняли участие с докладами в 12 семинарах и конференциях (в том числе 4 – международных).

Сотрудники отдела участвовали:

- в работе экспертной группы по аккредитации НМИ (Нидерланды)

- в работе 6-го заседания Объединенного Комитета по эталонам КОOMET.

- в работе в совещании технического комитета «Природный газ», (Астана, Казахстан).

- в совещании технического комитета ИСО ТК № 212 (Ванкувер, Канада).

- в совещании Рабочей группы по газовому анализу Консультативного Комитета по Количеству Вещества (Франция, Таиланд)

- в совещании Рабочей группы по органическому анализу Консультативного Комитета по Количеству Вещества (Франция)

- в совещании Рабочей группы по неорганическому анализу Консультативного Комитета по Количеству Вещества (Австрия)
- в совещании Рабочей группы по биоанализу Консультативного Комитета по Количеству Вещества (Франция, Таиланд).

*Группой компаний ЛЮМЭКС* организовано и проведено

**4 – 9 февраля**, Санкт-Петербург: Вторая научно-прикладная конференция «Капиллярный электрофорез. Практические приложения метода с использованием систем капиллярного электрофореза «Капель», 45 участников.

**13 - 15 мая**, Краснодар: Третий научно-практический семинар по капиллярному электрофорезу и высокоэффективной жидкостной хроматографии (совместно с кафедрой биотехнологии и биофизики Кубанского государственного аграрного университета), 34 участника.

**29 сентября – 3 октября**, Санкт-Петербург: Второй научно-практический семинар «Жидкостный хроматограф ЛЮМАХРОМ. Аналитические возможности и практическое применение», 48 участников.

**27 - 31 октября**, Санкт-Петербург: Второй научно-практический семинар «Аналитические возможности и практическое применение атомно-абсорбционного спектрометра МГА-915 при анализе элементов в различных объектах», 41 участник.

**24 - 28 ноября**, Санкт-Петербург: Третий научно-практический семинар «Капиллярный электрофорез. Теория. Практика. Реализация в системах капиллярного электрофореза КАПЕЛЬ», 87 участников.

### **Поволжское отделение**

**20 –21 ноября**, Саратов: Межвузовская научная сессия, посвященная 100-летию со дня рождения профессора И.С. Мустафина, (кафедра АХ и ХЭ химфака Саратовского ГУ им. Н.Г. Чернышевского), число участников ~100.

**3-6 июня**, Волгоград: XI Международная научно-техническая конференция «Перспективы развития химии и практического применения алициклических

соединений, (Волгоградский ГТУ, РФФИ, МГУ, ИНЭОС РАН, ИОХ РАН, Минобрнауки РФ и др.), 150 участников, 24 пленарных, 183 стендовых докладов.

**9-11 сентября**, Волгоград: XII Международная научная конференция «Наукоемкие химические технологии 2008», (Волгоградский ГТУ, МИТХТ, Минобрнауки РФ, Лукойл—Нефтехим, СИБУР, ООО НИИЦ «Синтез» и др.), 250 участников, 21 пленарных, 141 секционных, 121 стендовых докладов.

**08 февраля**, Самара: Семинар для сотрудников аналитических служб предприятий машиностроительного комплекса «Повышение качества продукции предприятий машиностроительного комплекса путем совершенствования системы аналитического контроля химического состава материалов и технологических процессов» (Самарский ГУ, кафедра аналитической и экспертной химии). Ответственные: зав. кафедрой, д.х.н. А.Л. Лобачев, доц. к.х.н. И.В. Лобачева, доц., к.х.н. И.Е. Ревинская.

**2008 г.**, Самара: Краткосрочные курсы повышения квалификации (72 часа) на базе предприятий: ООО «Аргон» (г. Балаково, 9.04 - 18.04), 20 слушателей; ОАО «Тольяттиазот» (12.05 - 21.05), 25 слушателей; ОАО «Промсинтез» (8.10 - 17.10), 3 слушателя; ЗАО «Нефтехимия» (8.10 - 17.10), 5 слушателей. (Центр повышения квалификации и переподготовки специалистов Самарского ГУ, Кафедра аналитической и экспертной химии Самарского ГУ).

### **Северо-Кавказское отделение**

**25-27 января 2008 г.**, Пятигорск: Региональная научная конференция по разработке, исследованию и маркетингу новой фармацевтической продукции, посвящённой 65-летию Пятигорской государственной фармацевтической академии, (ГОУ ВПО «Пятигорская государственная фармацевтическая академия», НСАХ РАН), число участников – 250 человек. Издан сборник (2008. – Вып. 63), содержащий 423 работы 851 исследователя из 103 вузов, НИИ, учреждений практического здравоохранения России и стран СНГ.

**05 - 10 октября 2008 г.**, п. Агой (Туапсе): VI Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу с международным участием, посвящённая 100-летию со дня рождения проф. М.А. Блохина. (НСАХ РАН, ИОНХ РАН, МГУ, ЮФУ, КубГУ, комиссия по рентгеновским методам анализа НСАХ РАН). Сделано докладов 239. Число участников – 187 человек.

**01 - 06 июня 2008 г.**, п. Агой (Туапсе): Семинар – совещание «Внедрение ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025:2006 в практику деятельности лабораторий, осуществляющих испытания (анализ, контроль) веществ, материалов, объектов окружающей среды» («Уральский НИИ метрологии», Северо-Кавказское отделение ИСХ РАН, Кубанский ГУ), 150 участников.

### **Уральское отделение**

**21 января – 01 февраля**, Екатеринбург: курсы повышения квалификации "МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АТОМНОГО ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА (с применением анализатора МАЭС)", 72 час. Число участников 15 чел. из различных регионов России и из Казахстана.

**23 июня - 4 июля**, Златоуст: выездные курсы повышения квалификации на ОАО "Златоустовский металлургический завод" "МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АТОМНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА" (кафедра ФХМА УГТУ-УПИ), 72 час. Прошли обучение 19 человек - персонал ЦЗЛ. Ответственный к.х.н., доцент Лисиенко Дмитрий Георгиевич.

**22 - 25 апреля**, Екатеринбург: XVIII Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (УрО РАН, химический факультет Уральского ГУ), число участников - 379, 189 докладов.

### ***Удмуртский ГУ, кафедра неорганической и АХ***

- **11 декабря**, Ижевск: Республиканский семинар-совещание химико-аналитических лабораторий по испытанию нефти, число участников – 22.

- **15 – 17 декабря**, Ижевск: Городской семинар по результатам проведения МСИ среди химико-аналитических лабораторий, в область аккредитации которых входят различные типы вод, число участников – 28.

**ФГУП УНИИМ** - Головной орган государственной службы стандартных образцов - с 2005 г. выпускает научно-технический журнал «**Стандартные образцы**». Главная задача Журнала «Стандартные образцы» - удовлетворение информационных потребностей специалистов, в область производственных интересов которых входит разработка, метрологическая аттестация и изготовление СО состава и свойств веществ и материалов (СО), а так же их применение при



поверочных и калибровочных работах, аттестации методик выполнения измерений, контроле точности результатов измерений и т.п.

Журнал «Стандартные образцы» включает следующие **тематические разделы:**

- Новые нормативные документы
- аналитические обзоры
- научно-методическая концепция
- разработка, производство, применение стандартных образцов
- создание и использование нормативных документов по разработке и применению СО
- международные работы, связанные с разработкой, сличением СО
- **информация Головного органа Государственной Службы Стандартных Образцов ( о внесении новых типов ГСО в Госреестр; об исключении ГСО из Госреестра; о семинарах, совещаниях, конференциях; о разработке новых международных документов МОЗМ, ИСО)**

*Ознакомиться с кратким содержанием номеров можно по адресу:*

<http://www.uniim.ru>

Периодичность выпуска журнала «Стандартные образцы» - 4 раза в год.

**Стоимость:**

Годовая подписка на 2008г. – 2 714 руб., с учетом НДС 18%

Годовая подписка на 2009г. - 2 950 руб., с учетом НДС 18%

Возможно приобретение двух номеров 2005г.

**Отправить заявку на подписку можно по E-mail: [journal@uniim.ru](mailto:journal@uniim.ru) или, [so@gssso.ru](mailto:so@gssso.ru), или по тел/факс: /343/ 350-72-42 Евгении**

### **Сибирское отделение**

**13 - 18 октября**, Томск: Научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока 2008» (АСДФ2008), (Российская академия наук, НСАХ РАН, СО НСАХ РАН, **Томский ПУ**), число участников – 280 человек.

**17 марта - 5апреля**, Иркутск, **Иркутский ГУ**: Курсы повышения квалификации по рентгенофлуоресцентному методу анализа и метрологии аналитической химии (140 часов)

(Иркутский государственный университет), ответственная за мероприятие – Смагунова Антонина Никоновна, число участников – 7.

**9 – 19 ноября**, Петропавловск-Камчатский: Курсы повышения квалификации «Метрология в аналитической химии. Контроль качества работы аналитических лабораторий» (72 часа), (Иркутский государственный университет, Камчатский центр сертификации и метрологии), ответственные за мероприятие - Смагунова Антонина Никоновна, Николкина Эльвира Георгиевна, число участников – 27.

**26 февраля**, Москва: сотрудники лаборатории оптического спектрального анализа и стандартных образцов **ИГХ СО РАН** представили три доклада на заседании Московского семинара по аналитической химии по теме "Обработка спектральной информации"

**19 - 22 августа**, г. Бердск Новосибирской области: IX Международный симпозиум «Применение анализаторов МАЭС в промышленности, (ВМК «Оптоэлектроника, ИНХ СО РАН, СО НСАХ РАН), 100 участников.

### **Предложения в план работы совета**

### **План конференций на 2009, 2010 и 2011 гг.**

#### **2009 г.**

**27 сентября – 3 октября 2009 г.**, Краснодар – Туапсе: 3-я Всероссийская конференция «**Аналитика России**» (РАН, ФА по образованию РФ, НСАХ, ИОНХ, ГЕОХИ, МГУ, Кубанский ГУ). Обращаться: Киселева Наталия Владимировна. Тел.: (861)219-95-71; факс: (861) 219-95-72; E-mail: [analyt@chem.kubsu.ru](mailto:analyt@chem.kubsu.ru)  
[www.rusanalytchem.org](http://www.rusanalytchem.org)

**28 сентября 2009 г.**, Краснодар-Туапсе: **33 Годичная сессия НСАХ РАН** в рамках конференции «Аналитика России» (НСАХ РАН). [www.rusanalytchem.org](http://www.rusanalytchem.org)

**22 апреля 2009 г.**, Москва, МВЦ «Крокус-Экспо: Семинар «**Масс-спектрометрия**» в рамках 7-й Международной выставки аналитического оборудования «А-TESTех'2009» (ЗАО «МВК Сокольники», НСАХ РАН, ВМСО)

**18 – 22 мая 2009 г.**, Москва: 3-я Всероссийская конференция с международным участием **«Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы (Четвертый съезд ВМСО)»** ( ВМСО, РАН, НСАХ, Химический факультет МГУ).  
[www.vmsso.ru](http://www.vmsso.ru)

**21 – 27 июня 2009 г.**, Йошкар-Ола: 7-я Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды **«Экоаналитика-2009»** (Общественный совет при Федеральной службе по надзору в сфере природопользования РФ, НСАХ РАН, ЭАА «Экоаналитика», ФА по образованию РФ, ИОНХ РАН, Марийский ГУ), Обращаться Наталия Валерьевна Щеглова, тел.: (8362)425-594; afrc: (8362) 565-781: E-mail: [tvpopova@marsu.ru](mailto:tvpopova@marsu.ru); [ecoanalit@marsu.ru](mailto:ecoanalit@marsu.ru); [www.rusanalytchem.org](http://www.rusanalytchem.org)

**1 – 4 декабря 2009 г.**, Москва, химфак МГУ: 1-я Всероссийская конференция **«Современные методы химико-аналитического контроля фармацевтической продукции»** (ЭАА «Экоаналитика», Химический факультет МГУ, Компания «Инфохим-групп»). Обращаться: Кармашева Наталия Викторовна. Тел/факс: (495) 518-58-23, E-mail: [infochem\\_group@gmail.ru](mailto:infochem_group@gmail.ru)

**Август 2009 г.**, Новосибирск: X Международный симпозиум **«Применение анализаторов МАЭС в промышленности»** (ВМК «Оптоэлектроника», ИНХ СО РАН, СО НСАХ РАН).

**11 – 16 октября 2009 г.**, Новосибирск: 1-я Всероссийская научная конференция **«Методы исследования состава и структуры функциональных материалов»** ( ИК им. Г.К. Борескова СО РАН, СО НСАХ РАН, Научный совет по физико-химическим основам полупроводникового материаловедения РАН). Обращаться: Замиулина Татьяна Владимировна. Тел./факс: (383) 330-62-974 E-mail: [zam@catalysis.ru](mailto:zam@catalysis.ru); Web-site: <http://www-sbras.nsc.ru/ws/MISSFM>

**2010 г.**

**Апрель 2010 г.**, Москва: **34-я Годи́чная сессия Научного совета РАН по аналитической химии** параллельно 8-й международной выставке А-TESTex 2010 (НСАХ РАН), Обращаться: Киселева Ирина Николаевна. Тел./факс: (495)952-34-20, E-mail: [kiseleva@igic.ras.ru](mailto:kiseleva@igic.ras.ru)/ Web-site: [www.rusanalytchem.org](http://www.rusanalytchem.org)

**15 - 19 февраля 2010 г.**, Санкт-Петербург: VII Зимний симпозиум по хемометрике (Комиссия по хемометрике НСАХ РАН, Государственный технологический университет растительных полимеров). Обращаться: Ольга Деркачева, [wsc7@chemometrics.ru](mailto:wsc7@chemometrics.ru)

**20 – 24 сентября 2010**, Воронеж: IV Международная конференция «**Экстракция и сорбция органических соединений**» (Воронежская ГТА). Обращаться: Коренман Яков Израилевич, Суханов Павел Тихонович, Тел.: (4732) 550-762; Факс: (4732) 554-267; 553-856; E-mail: [korenman@vgta.vrn.ru](mailto:korenman@vgta.vrn.ru)

**26 сентября - 01 октября**, Краснодар- Туапсе: Всероссийская конференция «**Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез**» (РАН, НСАХ РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, Кубанский ГУ, ЗАО НТЦ «БиАСеп»), Обращаться: Татаурова Ольга Геннадиевна, тел.: (495) 922-98-26; 939-25-36; факс: (495) 939-32-41,  
E-mail: [info@biasep.ru](mailto:info@biasep.ru) , Web-site: [www.rusanalytchem.org](http://www.rusanalytchem.org)

#### **2011 г.**

4-я Всероссийская конференция «**Аналитические приборы**».

4-я Всероссийская конференция «**Аналитика России**».

#### **Планы работы отделений совета в 2009 г.**

##### **Сибирское отделение**

**Август 2009 г.**, Новосибирск: X симпозиум «**Применение анализаторов МАЭС в промышленности**» (ВМК «Оптоэлектроника», ИНХ СО РАН, СО НСАХ РАН).

**11 – 16 октября 2009 г.**, Новосибирск: 1-я Всероссийская научная конференция «**Методы исследования состава и структуры функциональных материалов**» (ИК им. Г.К. Борескова СО РАН, СО НСАХ РАН, Научный совет по физико-химическим основам полупроводникового материаловедения РАН). Обращаться: Замиулина Татьяна Владимировна. Тел./факс: (383) 330-62-974 E-mail: [zam@catalysis.ru](mailto:zam@catalysis.ru); Web-site: <http://www-sbras.nsc.ru/ws/MISSFM>

**Июнь 2009 г.** Иркутск: Международный семинар "**Современный атомно-эмиссионный анализ и науки о Земле**", посвященный 150-летию создания Г. Кирхгофом и Р. Бунзеном основ спектрального анализа. (СО НСАХ РАН, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН). Обращаться: Васильева Ирина Евгеньевна ([vasira@igc.irk.ru](mailto:vasira@igc.irk.ru)), учёный секретарь – Шабанова Елена Владимировна, тел./факс (3952) 425 837, e-mail: [shev@igc.irk.ru](mailto:shev@igc.irk.ru). Предполагаемое число участников 40-60 человек.

**Третий квартал 2009 г.**, Иркутск: курсы повышения квалификации по применению дугового атомно-эмиссионного анализа в геологии. Руководитель – заведующая лабораторией оптического спектрального анализа и стандартных образцов, д.т.н. Ирина Евгеньевна Васильева ([vasira@igc.irk.ru](mailto:vasira@igc.irk.ru)). Предполагается обучение 12-15 специалистов из лабораторий производственных организаций различных регионов Сибири и Дальнего Востока.

#### **Северо-Западное отделение**

*«ВНИИМ им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА»* планирует провести очередное заседание ТК 1.8 «Физико-химия» КОOMET в мае 2009 (Место проведения - ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»); принимать участие в совещаниях Консультативного Комитета по Количеству Вещества

#### **Поволжское отделение**

**2009 г., Саратов:** VIII Всероссийская конференция молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратовский ГУ, химический факультет). Обращаться: Шиповская Анна Борисовна. Тел.: (8452) 516-960, [ShipovskayaAB@chem.sgu.ru](mailto:ShipovskayaAB@chem.sgu.ru)

#### **Северо-Кавказское отделение**

**27 сентября – 02 октября**, Краснодар, пос. Агой Туапсинского р-на: III Всероссийская конференция «**Аналитика России**» с международным участием (РАН, Федеральное агентство по образованию, НСАХ РАН, ИОНХ РАН, ГЕОХИ РАН, МГУ, Кубанский ГУ). Обращаться: к Киселевой Наталии Владимировне, Тел.: (861)219-95-71; Факс: (861)219-95-72, E-mail: [analyt@chem.kubsu.ru](mailto:analyt@chem.kubsu.ru)

**20 – 23 января**, Пятигорск: Региональная научная конференция по разработке, исследованию и маркетингу новой фармацевтической продукции; ( «Пятигорская государственная фармацевтическая академия», НСАХ РАН); Ответственный за мероприятие Профессор Гаврилин Михаил Витальевич, тел.: 8-87933 – 4 – 55 – 25; факс: 8-87933 – 2- 92 – 67; Планируется издание сборника работ.

### Уральское отделение

**7-11 сентября 2009 г.**, Ижевск: III Всероссийская конференция с международным участием **«Химическое разоружение-2009: Итоги и аспекты технологических решений, экоаналитического контроля и медицинского мониторинга “СHEMDET-2009”»**(УрО РАН, НСАХ РАН, Удмуртский научный центр УрО РАН, ИПМ УрО РАН, РХО им. Д.И. Менделеева). Обращаться: Трубачев Алексей Владиславович, т.83412-508-810, факс 83412-507-959, E-mail: [ipm@udman.ru](mailto:ipm@udman.ru), [www.udman.ru/iam/ru/conference/724](http://www.udman.ru/iam/ru/conference/724)

**Апрель 2009 года**, Екатеринбург: XIX Российская молодежная научная конференция **«Проблемы теоретической и экспериментальной химии»**, (химический факультет *Уральского ГУ*, УрО РАН). Ответственный - Тонкушина М.О., аспирант кафедры физической химии УрГУ, Тел./факс: (343)251-79-27 E-mail : Предполагаемое число участников - 300

#### *Удмуртский ГУ, кафедра неорганической и аналитической химии*

**Ноябрь 2009 г.**, Ижевск: Республиканский семинар для химико-аналитических лабораторий по испытанию нефти.

**Ноябрь, 2009, Ижевск:** Городской семинар по результатам проведения МСИ среди химико-аналитических лабораторий. Ответственная Трубачева Лариса Викторовна, тел/факс 8 (3412) 917-386, e-mail [trubl@udmnet.ru](mailto:trubl@udmnet.ru), Предполагаемое число участников – 20-25 человек.

## **Международные конференции и выставки**

2009г.

### **ONSITE-2009 (17<sup>th</sup> International Conference On-Site Analysis for Homeland Security, Forensics and Environmental Remediation)**

25 January – 28 January 2009

Baltimore, Maryland USA

[www.ifpac.com/onsite](http://www.ifpac.com/onsite)

---

### **European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry**

15 February – 20 February 2009

Graz, Austria

[www.winterplasmagraz.at](http://www.winterplasmagraz.at)

---

### **XI Международная ярмарка аналитики и измерительной техники EuroLab**

25 февраля – 27 февраля 2009

Варшава, Польша

[www.targieurolab.pl](http://www.targieurolab.pl)

---

### **60<sup>th</sup> Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy**

08 March – 13 March 2009

Chicago, Illinois, USA

[www.pittcon.org](http://www.pittcon.org)

---

### **Analytica Vietnam 2009**

18 March – 20 March 2009

Hanoi, Vietnam

E-mail: [linner@imag.de](mailto:linner@imag.de)

[www.imag.de](http://www.imag.de)

[www.analytica.de](http://www.analytica.de)

---

### **7<sup>th</sup> China International Scientific Instrument and Laboratory Equipment Exhibition (CISILE 2009)**

9 April – 11 April 2009

Beijing Exhibition Center, China  
E-mail: [ivyliweina@hotmail.com](mailto:ivyliweina@hotmail.com)

---

**A-TESTex 2009 (7-я Международная специализированная выставка  
аналитического оборудования. Контрольно-измерительных приборов.  
Лабораторной мебели и химических реактивов)**

21 Апреля – 24 Апреля 2009  
Москва, Крокус-Экспо  
[www.analyticaexpo.ru](http://www.analyticaexpo.ru)

---

**ACHEMA 2009 (29<sup>th</sup> International Exhibition-Congress on Chemical Engineering,  
Environmental Protection and Biotechnology)**

11 May – 15 May 2009  
Frankfurt am Main, Germany  
[www.achema.de](http://www.achema.de)

---

**12th International Conference on Chemistry and the Environment**

14 June 2009 - 17 June 2009  
Stockholm University, Sweden  
EuCheMS Event number: 359  
Email: [ulrika@chemsoc.se](mailto:ulrika@chemsoc.se)  
Website: <http://www.chemsoc.se/sidor/KK/icce2009.htm>

---

**Conference for Liquid Phase Separations and Related Techniques (HPLC 2009)**

28 June – 02 July 2009  
Dresden, Germany  
[www.hplc2009.com](http://www.hplc2009.com)

---

**7<sup>th</sup> International Conference on the History of Chemistry**

02 August – 05 August 2009  
Sopron, Hungary  
[www.chemhist2009.mke.org.hu/](http://www.chemhist2009.mke.org.hu/)

---

**42nd IUPAC Congress - Chemistry Solutions**

02 August 2009 - 07 August 2009  
Glasgow, Scotland  
Email: [iupac2009@rsc.org](mailto:iupac2009@rsc.org)  
Website: <http://www.iupac2009.org/>

Hosted by the RSC, the IUPAC Congress 2009 will highlight the importance of



innovation in chemistry with a programme of over 50 symposia across seven themes. The five-day event will include a poster session and scientific exhibition plus satellite events to enhance networking. Discounted registration rates for members of EuCheMS member societies will be available next year.

---

**12<sup>th</sup> International Symposium on Electroanalytical Chemistry (12<sup>th</sup> ISEC,2009)**

12 August – 15 August 2009

Changchun, China

E-mail: [ekwang@ciac.jl.cn](mailto:ekwang@ciac.jl.cn); [blzhang@ciac.jl.cn](mailto:blzhang@ciac.jl.cn)

Website: <http://skleac.ciac.jl.cn>

---

**Euroanalysis 2009**

06 September 2009 - 10 September 2009

Innsbruck, Austria

EuCheMS Event number: 365

Email: [euroanalysis09@come-innsbruck.at](mailto:euroanalysis09@come-innsbruck.at)

Website: <http://www.euroanalysis2009.at/>

---

**15-я Международная выставка химической промышленности и науки  
«ХИМИЯ 2009»**

28 сентября – 02 октября 2009

ЦВК «Экспоцентр», Москва

[www.chemistry-expo.ru](http://www.chemistry-expo.ru)

---

**Analytica Anacon India 2009**

29 September – 01 October 2009

Hyderabad, India

[www.analytica.de](http://www.analytica.de)

---

**36th Annual Conference of the Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies (FACSS)**

18–22 October 2009,

Louisville, Kentucky; USA

<http://facss.org>

---

2010 г.

**International Symposium on Hyphenated Techniques for Sample Preparation (HTSP)**

26 January - 27 January 2010

Bruges, Belgium:  
[www.ordibo.be/htc](http://www.ordibo.be/htc)

---

**International Symposium on Hyphenated Techniques in Chromatography and Hyphenated Chromatographic Analyzers (HTC-11)**

27 January - 29 January  
Bruges, Belgium: Eleventh  
[www.ordibo.be/htc](http://www.ordibo.be/htc)

---

---

**Pittcon'2010**

28 February - 05 March  
Orlando, Florida, USA  
[www.pittcon.org](http://www.pittcon.org)

---

---

**58th ASMS Conference on Mass Spectrometry (ASMS 2010)**

23 – 27 May 2010  
Salt Lake City, Utah, USA  
[www.asms.org](http://www.asms.org)

---

---

**The 3rd EuCheMS Chemistry Congress**

29 August 2010 - 02 September 2010  
Nürnberg, Germany  
Email: [euchemssecretariat@rsc.org](mailto:euchemssecretariat@rsc.org)  
Website: <http://www.euchems-congress2010.org/>

---

---

**ITP 2010: 17th International Symposium and Exhibit on Capillary Electroseparation Techniques**

29 August - 01 September 2010  
Baltimore, USA  
<http://fp.okstate.edu/2010/>

---

---

## КНИГИ\*

1. Ю.А. Золотов, В.И. Широкова. Кто есть кто в российской аналитической химии. Доктора наук.- М.: URSS, 2008. 240 с.
2. Ю.А. Золотов. Аналитическая химия: наука, приложения, люди. - М.: Наука, 2009. 324 с.
3. Е.Н. Будрейко, Ю.А. Золотов, Н.Т. Кузнецов, Н.А. Платэ, А.И. Ридный, П.Д. Саркисов. Становление и развитие химической науки и технологий. В кн.: Строители России - XX век. Химический комплекс.- М.: Изд. Мастер, 2008. с. 522-573.
4. Ю.С. Другов. А.А. Родин. «Газохроматографический анализ природного газа». Практическое руководство.- М.: БИНОМ ЛЗ, 2008. 176 с.
5. Ю.С. Другов. А.А. Родин. «Пробоподготовка в экологическом анализе». Практическое руководство. 3-е изд. переработанное и дополненное.- М.: БИНОМ ЛЗ, 2009. 820 с.
6. Ю.С. Другов. А.А. Родин. «Мониторинг органических загрязнителей природной среды». Сборник 500 методик. 2-е изд. переработанное и дополненное.- М.: БИНОМ ЛЗ, 2009. 886 с.
7. Ю.С. Другов. А.А. Родин. «Анализ загрязненной воды». Практическое руководство. -М.: БИНОМ ЛЗ, 2009. 880с.
8. Б.Л Мильман. «Введение в химическую идентификацию».- СПб.: ВВМ, 2008. 180 с.
9. Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург. Физико-химические основы электрохимии.- г. Долгопрудный МО : "Интеллект". 2008. 424 с.
10. А.Г. Змитревич, А.А. Пупышев. Атомно-эмиссионный спектральный анализ ферросплавов.- Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. 270 с.
11. И.Г. Зенкевич, Л.А. Карцова. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа.Т.2. Под ред. Л. Н. Москвина. Естественные науки.- М. : Академия, 2008.
12. Н.Г. Рамбиди, А.В. Березкин, С.М. Алфимов, В.А. Быков, Е.П. Гребенников, Физические и химические основы нанотехнологий - М. : Физматлит, 2008. - 454 с.
13. Ю.Я. Харитонов Аналитическая химия (Аналитика). Общие теоретические основы. Качественный анализ. Кн.1. - М.: URSS, 2008. 615 с.
14. Ю.Я. Харитонов Аналитическая химия (Аналитика). Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. Кн.2, изд.4, стер. - М.: URSS, 2008. 559 с.
15. П.П. Мальцев. Нанотехнологии. Наноматериалы. Наносистемная техника.- М.: URSS, 2008.
16. У. Хартманн. Очарование нанотехнологии. Пер.с нем. - М.: URSS, 2008. 174 с.

17. Н.Кобаяси. Введение в нанотехнологию. Изд.2. - М.: URSS, 2008. 136 с.
18. Ю.Д. Третьяков. Нанотехнологии. Азбука для всех 2008. 368 с. \_\_ «Белая книга по нанотехнологиям. Исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокompозитов в Российской Федерации (по материалам Первого Всероссийского совещания ученых, инженеров и производителей в области нанотехнологий)». - М.: ЛКИ, 2008. 344 с.
19. Д.Е. Джирард. Основы химии окружающей среды / Дж. Е. Джирард; перевод с англ. В. И. Горшкова ; под ред. В. А. Иванова. - М. : Физматлит, 2008. - 640 с.
20. Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, С.Г. Дмитриенко, Е.И. Моросанова «Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе». М.: Наука, 2007. 320 с.
21. А.А. Белюстин, М.И. Булатов, А.И. Дробышев. Методы идентификации и определения веществ. - Естественные науки. - М. : Академия, 2008. - 574 с.
22. Н. Гринвуд, А. Эрнто. Химия элементов в 2-х томах. Серия «Лучший зарубежный учебник». Пер. с англ. Т.1. М.: URSS, 2008. 612 с.
23. Н. Гринвуд, А. Эрнто. Химия элементов в 2-х томах. Серия «Лучший зарубежный учебник». Пер. с англ. Т.1. М.: URSS, 2008. 676 с.
24. М. Отто. Современные методы аналитической химии. Изд. 3. Пер. с нем.. М.: URSS, 2008. 544с.

---

\* Источник - сайт [www.rusanalutchem.org](http://www.rusanalutchem.org)

**СПИСОК ОРГАНИЗАЦИЙ, ПРЕДПРИЯТИЙ И ФИРМ,  
ПРИСЛАВШИХ МАТЕРИАЛЫ В ОТЧЕТ 2008 г.**

(в скобках использованные в тексте сокращения)

1. Алтайский государственный университет (Алтайский ГУ), Барнаул
2. Ассоциация аналитических центров «Аналитика», Москва
3. Бюро судебно-медицинской экспертизы по Белгородской области, химическое отделение
4. Волгоградский государственный технологический университет (Волгоградский ГТУ), ЦКП
5. Воронежский государственный агроуниверситет
6. Воронежская государственная технологическая академия (Воронежская ГТА), кафедра аналитической химии (кафедра АХ)
7. Воронежский государственный университет (Воронежский ГУ), кафедра аналитической химии (кафедра АХ), кафедра органической химии (кафедра ОХ)
8. Воронежский государственный архитектурно-строительный университет
9. Воронежская государственная медицинская академия
10. Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии, Санкт-Петербург (ВНИИМ им Д.И. Менделеева)
11. ВМК «Оптоэлектроника», Новосибирск
12. Геологический институт СО РАН, Новосибирск
13. Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва (ГЕОХИ РАН):
  - лаборатория молекулярного моделирования и спектроскопии,
  - лаборатория химических сенсоров и газообразующих примесей,
  - лаборатория прецизионного приборостроения,
  - лаборатория сорбционных методов,
  - центральная лаборатория анализа веществ (ЦЛАВ),
  - лаборатория органических реагентов,
  - лаборатория радиохимии,
  - лаборатория радиохимических и электрохимических методов

14. Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности, Москва (ГИРЕДМЕТ)
15. Гохран России, Москва
16. Дагестанский государственный университет, Махачкала (Дагестанский ГУ)
17. Дальневосточный государственный университет, Владивосток (Дальневосточный ГУ)
18. Институт аналитического приборостроения, Санкт-Петербург (ИАнП РАН)
19. Институт биохимии им. А.Н. Баха, Москва (ИНБИ РАН)
20. Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва (ИБХФ РАН)
21. Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва (ИГЕМ РАН)
22. Институт геохимии СО РАН им. А.П. Виноградова, Иркутск (ИГХ СО РАН), лаборатория оптического спектрального анализа и стандартных образцов
23. Институт земной коры СО РАН, Иркутск (ИЗК СО РАН)
24. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск (ИК СО РАН)
25. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Москва (ИМЕТ РАН)
26. Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков
27. Институт клинической фармакологии НЦ экспертизы средств медицинского применения, Москва
28. Институт общей физики РАН, Москва
29. Институт физиологически активных веществ РАН, Моск. обл., Черноголовка
30. Институт экспериментальной диагностики и терапии опухолей РОНЦ им. Н.Н. Блохина РАМН, Москва
31. Институт криминалистики ФСБ России, Москва
32. Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН, Новосибирск (ИНХ СО РАН)
33. Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва (ИНХС РАН)
34. Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва (ИНЭОС РАН), лаборатория микроанализа
35. Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

- (ИО НХ РАН), лаборатория проблем аналитической химии,  
лаборатория химического анализа
36. Институт органического синтеза, Екатеринбург (ИОС УрО РАН),  
лаборатория синтеза олигомеров
37. Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ, Казань  
(ИОФХ РАН)
38. Институт химической физики, Москва (ИХФ РАН)
39. Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва  
(ИФХЭ РАН)
40. Институт прикладной механики Уро РАН, Ижевск (ИПМ УрО РАН)
41. Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых  
материалов РАН, Черноголовка (ИПТМ РАН),  
лаборатория спектроскопических методов
42. Иркутский государственный университет (Иркутский ГУ)
43. Институт спектроскопии РАН, Троицк (ИСАН)
44. Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов, Саратов  
(ИБФРМ РАН)
45. Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
46. Институт химии высокочистых веществ РАН, Нижний Новгород (ИХВВ  
РАН)
47. Институт энергетических проблем химической физики
48. Казанский государственный университет (Казанский ГУ), кафедра  
аналитической химии
49. Красноярский завод цветных металлов (КРАСЦВЕТМЕТ)
50. Кубанский государственный университет, Краснодар (Кубанский ГУ)
51. Кубанский государственный технологический университет, Краснодар  
(Кубанский ГТУ)
52. Липецкий государственный технический университет (Липецкий ГТУ),  
кафедра химии
53. Марийский государственный университет, Йошкар-Ола (Марийский ГУ)
54. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ),  
кафедра аналитической химии (кафедра АХ),

- кафедра химической энзимологии,  
кафедра органической химии (кафедра ОХ),  
лаборатория биокатализа,  
НИИ ядерной физики
55. Нижегородский государственный университет (Нижегородский ГУ), НИИ химии
  56. НИИ безопасности жизнедеятельности Башкортостана, Уфа (НИИ БЖД Башкортостана)
  57. НИИ прикладной физики Иркутского государственного университета (НИИПФ Иркутского ГУ)
  58. Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург (ИГГ)
  59. Новосибирский институт органической химии СО РАН (НИОХ СО РАН)
  60. Научно-производственная коммерческая фирма «Люмэкс», Санкт-Петербург - Москва (НПКФ "Люмэкс»)
  61. Научно-производственное объединение "Спектрон", Санкт-Петербург (НПО "Спектрон")
  62. Научно-технический центр «Хроматография». Москва (НТЦ «Хроматография»)
  63. ОАО Горно-металлургический комбинат «Норильский никель» (ОАО ГМК «Норильский никель»)
  64. Омский государственный университет (Омский ГУ)
  65. Орловский государственный университет (Орловский ГУ)
  66. ООО «ВНИИГАЗ»
  67. Пятигорская фармакадемия
  68. Российский государственный университет нефти и газа им. И.М.Губкина, Москва (РГУ нефти и газа)
  69. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва (РХТУ им Д.И. Менделеева), кафедра аналитической химии
  70. Саратовский государственный аграрный университет (Саратовский ГАУ), кафедра химии
  71. Саратовский государственный университет (Саратовский ГУ),



- кафедра аналитической химии и химической экологии (кафедра АХ и ХЭ),  
кафедра общей и неорганической химии (кафедра ОНХ),  
кафедра общей физики
72. Саратовский военный институт биологической и химической безопасности
73. Санкт-Петербургский государственный университет (СпбГУ),  
кафедра аналитической химии (кафедра АХ),  
кафедра радиохимии,  
лаборатория ионометрии  
лаборатория газовой хроматографии
74. Томский государственный университет (Томский ГУ)
75. Томский политехнический университет (Томский ПУ),  
кафедра физической и аналитической химии (кафедра ФАХ)
76. Уральский государственный технический университет - Уральский политехнический институт, Екатеринбург (УГТУ-УПИ)
77. Удмуртский государственный университет, Ижевск (Удмуртский ГУ),  
кафедра неорганической и аналитической химии (кафедра НАХ)
78. Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург (Уральский ГЛТУ)
79. Уральский государственный университет, Екатеринбург (Уральский ГУ),  
кафедра аналитической химии (кафедра АХ)
80. Уральский государственный экономический университет, Екатеринбург (Уральский ГЭУ)
81. Уральский институт металлов УрО РАН, Екатеринбург (УИМ УрО РАН)
82. Уральский НИИ метрологии, Екатеринбург (УНИИМ)
83. Чувашский государственный университет, Чебоксары (Чувашский ГУ),  
кафедра аналитической химии (кафедра АХ),  
кафедра неорганической химии
84. Эколого-аналитическая ассоциация «Экоаналитика» (ЭАА «Экоаналитика»).