Российская академия наук

Российский фонд фундаментальных исследований

Научный совет РАН по аналитической химии

Ассоциация аналитических центров «Аналитика»
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН

ЗАО НТЦ «БиАСеп», ЗАО «МВК»

Аналитическая химия – новые методы и возможности

Съезд аналитиков России и Школа молодых ученых

26-30 апреля 2010 г.

Москва (пансионат «Клязьма»), 2010 г.

Оргкомитет:

Ю.А.Золотов, Ю.А.Карпов, В.П.Колотов (сопредседатели),

В.И.Широкова (ученый секретарь),

И.В.Болдырев, К.В.Григорович, М.М.Залётина, И.Н.Киселева, Л.Н.Москвин,

Б.Ф.Мясоедов, Б.Я.Спиваков, О.А.Шпигун, Л.К.Шпигун, А.В.Харюткин.

Рабочая группа: Н.В.Грачева, Т.А.Нестеренко, О.Г.Татаурова, В.И.Шевелёва

Финансовая поддержка: Российская академия наук, Российский фонд фундаментальных исследований (гранты № 10-03-06014-г № 10-03-06803-моб_г), DLS LAB

Тезисы расположены в алфавитном порядке по фамилии первого автора (пленарные, секционные и стендовые доклады)

Верстка тезисов докладов проведена на основе текстов, представленных авторами без редактирования.

Электронная верстка: Аленина М.В. (ГЕОХИ РАН)

http://www.rusanalytchem.org

http://www.wssanalytchem.org

ПРЕДИСЛОВИЕ

Сообщество российских специалистов по химическому анализу очень велико и весьма разнообразно. Оно включает аналитиков-исследователей, преподавателей, работников многочисленных контрольно-аналитических лабораторий, метрологов и др. Первый съезд аналитиков России задуман как место общения, взаимного информирования, организации и укрепления деловых контактов всех аналитиков. Чем бы они ни занимались, где бы ни работали. Кроме того, в задачу съезда входит сближение аналитиков разных поколений.

В докладах, представленных на съезд, много интересного, много нового. Среди докладчиков, особенно пленарных, немало представителей смежных областей; их подходы, их идеи и опыт могут быть полезны для аналитиков-профессионалов. С другой стороны, сами специалисты по аналитической химии представляют в своих сообщениях оригинальные разработки, полезные методические решения.

Отрадно отметить, что материалы для этого сборника представлены из большого числа регионов страны, а среди авторов докладов много молодых коллег, много новых имен.

Можно не сомневаться, что Съезд аналитиков России будет важной вехой на пути развития аналитической химии и одним из первых мероприятий – провозвестников Международного года химии (2011 года).

Председатель
Научного совета РАН по
аналитической химии
академик Ю.А. Золотов

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ 3
ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ..... 5
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ НА СЕМИНАРЕ «АНАЛИТИКА ЭКСПО» 18
УСТНЫЕ И СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ 21
(по алфавиту фамилии авторов)

AbsN_227

ПРИМЕНЕНИЕ И РАЗВИТИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ГЕОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

Аношин Г.Н.
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН
Новосибирский государственный университет

В качестве преамбулы моего доклада я хотел бы привести следующую цитату из книги Ю.А. Золотова, которая, на мой взгляд, очень четко выражает суть этой важной, но в тоже время крайне сложной проблемы: «*Минеральное сырье – это, несомненно, один из самых трудных объектов анализа, но и один из самых важных*».

Становление аналитической химии как науки неразрывно связано с двумя геологическими науками – *минералогией*, имеющей более чем двух тысячелетнюю историю, и значительно более молодой – науки XX века, по выражению В.И. Вернадского, *геохимией*, становление неразрывно связано с развитием химии и, в первую очередь химических методов исследования вещества. Из каменного царства минералов химия получала разнообразные объекты для исследования. Мир минералов послужил основой различных моделей строения Земли, в том числе самых первых из них. Так, Аристотель (384-322 гг. до н.э.), опираясь на представление о четырех стихиях (элементах), составляющих окружающий мир: *землю, воздух, огонь и воду*, которые дают начало огненным и водным образованиям, объяснял происхождение из водных стихий металлов, а из огненных – камней. Он же разделил ископаемые на *земли, камни* и *руды* счел возможным включить раздел о камнях (*минералах, металлах и ископаемых остатках организмов*) в свою широко известную «Метеорологию». Можно сказать, что в работах Аристотеля содержатся зародыши описательного и в то же время *химического подхода* к минералогии, заключавшегося в объяснении происхождения минеральных тел превращениями веществ.

Если до XVIII века в минералогии преобладало описание внешних физических признаков минералов: цвета, твердости, плотности и формы, то новые, прежде всего прикладные задачи требовали иного подхода к исследованию минералов, который позволял бы строить систему минералогии на более строгих принципах. Такой подход, направленный прежде всего на определение элементного состава минералов, горных пород и руд, стал постепенно вырабатываться в исследованиях химиков и минералогов XVIII века.

Отметим, что имевшее большое значение для последующего развития геохимии взаимодействие химии и минералогии наблюдалось еще в XIV-XV веках, когда были открыты минеральные кислоты: соляная, азотная, серная, применение которых в химической практике сыграло важную роль в познании химического состава минералов. Именно с этого времени усиливаются тенденции изучения минералов с химических, иначе говоря с *химико-аналитических* позиций. Минералы рассматривались как продукты химических реакций, происходивших когда-то в земной коре. Поэтому исследование состава минералов становилось частью общей программы *химических исследований вещества*. Примерно с середины XVII столетия из минералогии в виде самостоятельной научной дисциплины выделилась *аналитическая химия*, которая с классических позиций рассматривалась как наука о методах и средствах определения химического состава веществ и материалов, в основе которой лежал *химический анализ*. Идентификация состава веществ и материалов (в том числе и минералов) может выполняться также *физико-химическими* и *физическими* методами, в связи с чем с 70-х годов прошлого века все чаще применяется термин *аналитика* (Данцер и др., 1981). В основе геохимических исследований большей частью лежит определение *химических элементов* в самых разнообразных природных объектах с применением всего комплекса аналитических методов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-05-01130а..

AbsN_116

НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ МЕТОДЫ В ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Березкин В.Г.

Институт нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева РАН, Москва,
berezkin@ips.ac.ru

Важным направлением развития аналитической химии является развитие аналитических методов [1]. В докладе рассмотрены некоторые новые методы планарной хроматографии, предложенные в ИНХС РАН. Новые методы позволяют преодолеть недостатки традиционной ТСХ и принципиально улучшить ее характеристики. Характеристика новых методов приведена в таблице.

Таблица. Предложенные методы планарной хроматографии

Предложенный метод	Характеристика нового метода
Непрерывная видеоденситометрическая регистрация разделения компонентов смеси в процессе ТСХ-разделения [2].	Реализация непрерывного контроля разделения в течение всего хроматографического процесса, сокращение продолжительности анализа.
Методы 3-х и 4-х мерной хроматографии для разделения сложных смесей [3,4].	Высокоэффективные экспрессные методы *n*-мерной ТСХ повышенной разрешающей способности и селективности, в которых для разделения используют несколько селективных ПФ.
Простые варианты круговой хроматографии повышенной эффективности [5].	Предложены эффективные варианты круговой ТСХ, отличающиеся точкой подачи подвижной фазы и анализируемой пробы на стандартной квадратной пластинке.
ТСХ на пластинках с закрытым сорбционным слоем [6,7].	Отрицательное влияние газовой фазы на процесс хроматографического разделения отсутствует, продолжительная стадия кондиционирования пластинки не применяется, что сокращает время анализа.
Разработана простая S-камера со сверхмалым расстоянием между «крышкой» камеры и адсорбции-онным слоем пластинки.	Продолжительность анализа сокращается, а эффективность разделения повышается.

Предложенные методы ТСХ позволяют улучшить такие основные аналитические характеристики планарной хроматографии как экспрессность, эффективность и селективность.

Литература

1. Золотов Ю.А. Усп.химии, 2006, т.75, №4, с.299.
2. Березкин В.Г., Чаусов А.В. ДАН, 2010 (в печати).
3. Березкин В.Г., Кулакова Н.Ю. Ж. физ. химии, 2009, т.83, № 11, с. 2153-2157.
4. Березкин В.Г., Хребтова С.С., Кулакова Н.Ю. ДАН, 2009, т.429, № 3, с. 343–346.
5. Березкин В.Г., Чаусов А.В. ДАН, 2009, т.424, № 2, с.205-209.
6. Berezkin V.G., Buzaev V.V. J.Chromatogr.A, 1997, v.758, p.125-134.
7. Березкин В.Г., Кормишкина Е.В. Ж.аналит.химии, 2006, т.61, №10, с.1074-1080.
8. Березкин В.Г. Зав. лаб. 2009 т. 75, № 10, с.3-9.

AbsN_232

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА – АНАЛИТИКЕ

Лев А. Грибов
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

Задача аналитической химии (аналитики) состоит в том, чтобы дать ответ на два вопроса: что и сколько? Давно для этого привлекались средства экспериментальной физики: оптическая спектроскопия атомов и молекул, ЭПР и ЯМР, масс-спектроскопия и др.

Жизнь не стоит на месте. Дошла очередь до теоретической физики. Первая большая проблема: иди туда не знаю куда и принеси то не знаю что, или диагностика и анализ структуры неизвестных соединений (поставщик задач – формапология и экология). Экспертные системы, их структура и возможности.

Спектральный анализ и эталоны. Можно ли исключить «ножницы» между универсальностью прибора и индивидуальностью количественного анализа?

Спектры ИК, КР, УФ и кинетические. Расчёт и эксперимент.

Можно ли измерить концентрацию? Косвенные эксперименты и обратные задачи. Комбинированные спектроаналитические подходы. Компьютерные эксперименты и их необходимость. Многомерная спектроскопия. От минут к фемтосекундам. Фотоника и аналитика.

От прямых на листочке к обработке многомерных данных. Компьютерно-ориентированная статистика.

AbsN_356

БИОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Дзантиев Б.Б.

Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, Москва, dzantiev@inbi.ras.ru

Биохимическими методами анализа называют методы обнаружения и определения тех или иных веществ, в основе которых лежат биохимические процессы, т.е. трансформация одних соединений в другие или образование межмолекулярных комплексов с участием специфических биологических молекул.

Благодаря тому, что биохимические взаимодействия характеризуются крайне высокой специфичностью, а регистрация образующихся комплексов с использованием различных маркеров и систем усиления позволяет значительно снизить пределы обнаружения контролируемых соединений, биохимические методы анализа активно используются для решения разнообразных задач в медицинской диагностике, контроле качества и безопасности потребительской продукции, экологическом мониторинге. В докладе представлен анализ современного состояния разработок в этой области и характеристика перспективных направлений исследований.

Традиционно в большинстве биохимических методов анализа используются два вида взаимодействий: ферментов с субстратами/ингибиторами и антител с соответствующими антигенами. Однако этим разнообразие возможностей не ограничивается: известны методы, в которых применяются олигонуклеотидные зонды, молекулярно импринтированные полимеры и другие рецепторы. Крайне перспективным представляются разработки по направленному получению рецепторных молекул с заданной специфичностью. Для генерации сигналов, отражающих формирование специфических комплексов, используются изотопы, флуорофоры, ферменты и некоторые другие метки. Существующее приборное обеспечение для регистрации контролируемых комплексов по изменению тех или иных физических параметров включает оптические, гравиметрические, амперометрические, потенциометрические и другие сенсоры. В докладе рассмотрены лимитирующие факторы, определяющие предел обнаружения и длительность для разных биохимических методов анализа, а также новые подходы,

предлагаемые для расширения их возможностей. Особое внимание уделяется характеристике современной ситуации с практическим использованием различных методов, в том числе биосенсорного и экспрессного иммунохимического анализа.

В последние годы происходит принципиальное изменение требований, предъявляемых к анализу биологически активных соединений. Если раньше он был прерогативой централизованных специализированных лабораторий, то сейчас все больше задач выносится за их пределы, непосредственно на места отбора проб. В связи с этим принципиальное значение приобретает создание и внедрение в практику высокопроизводительных и экспрессных аналитических методов. С другой стороны, анализ, проводимый в стационарных лабораториях, в соответствии с современными задачами включает одновременный контроль большого числа соединений. Тенденции в разработке новых биоаналитических систем и рост объемов их производства позволяют считать, что в ближайшие годы биохимические методы анализа будут крайне востребованы для решения многих задач аналитической химии.

AbsN_68

ПРОБЛЕМЫ ОРГАНИЗАЦИИ АНАЛИТИЧЕСКИХ СЛУЖБ В РОССИИ

Карпов Ю.А.

ОАО «Государственный научно- исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «ГИРЕДМЕТ», Москва, karpov@giredmet.ru

Аналитическая служба является важнейшим сегментом хозяйственного комплекса страны. С помощью методов аналитической химии оценивают качество минерального и вторичного сырья, нефти и нефтепродуктов, природного газа, металлов и сплавов, продукции химического производства, пищевых продуктов, лекарств, воды, воздуха, почвы, строительных материалов, продукции машиностроения и приборостроения, компьютерной техники и многого другого.

В России функционирует около 30 тысяч аналитических лабораторий, в которых работает более 300 тыс. аналитиков. В этих лабораториях эксплуатируется оборудование стоимостью миллиарды долларов. От правильности, надежности, экспрессности аналитического контроля зависят качество, стоимость и пригодность для использования практически всех видов продукции, а во многих случаях сохранение здоровья и жизни человека.

Получение правильных и надежных результатов аналитического контроля базируется на большом количестве предпосылок. Это наличие четкой постановки задачи и сформулированных требований к анализу; наличие помещений с необходимой инфраструктурой; наличие необходимых аналитических приборов и вспомогательного оборудования; наличие методик анализа; наличие средств и методов метрологического обеспечения; наличие аттестата аккредитации аналитического лаборатории; наличие квалифицированных специалистов и многое другое.

Стабильность и правильность результатов аналитического контроля обеспечивается только в результате эффективной организации и управления работой лаборатории в целом и отдельными процессами анализа. Эта работа включает в себя, в первую очередь, аккредитацию лабораторий по международному стандарту ИСО/МЭК 17025-2006. Особое внимание в данной работе уделяется созданию и использованию образцов сравнения для контроля правильности анализа, оценке неопределенности результатов, участию в межлабораторных сравнительных испытаниях. Фактически процедура аккредитации охватывает все основные виды организации работы в аналитической лаборатории, если требования стандарта ИСО 17025 выполнены, а орган по аккредитации компетентно проверил соответствие лаборатории этим требованиям. Организация работы лаборатории должна учитывать требования законодательства (Федеральные законы «О техническом регулировании», «Об обеспечении единства измерений»), нормативных документов (отечественных и зарубежных стандартов, методических указаний и рекомендаций, соответствовать современному научно- техническому уровню. Важным дополнением к системе аккредитации являются лабораторные

информационные системы (ЛИС), позволяющие организовать оптимальный документооборот и взаимодействие внутри лабораторий и вне её.

Проблемы в организации аналитических служб связаны с недооценкой роли аналитических служб в работе организации и предприятий, с недостаточным финансированием, с отсутствием системы переподготовки кадров, с недостаточным использованием отечественного и зарубежного опыта. Следует отметить во многих случаях отсутствие необходимого метрологического обеспечения аналитических работ.

Рациональная организация работы аналитических лабораторий должна стать такой же неотъемлемой частью их деятельности, как метрологическое и информационное обеспечение.

AbsN_350

СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

А.Т.Лебедев

МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, lebedev@org.chem.msu.ru

Сегодня масс-спектрометрия стала незаменимым методом качественного и количественного определения самых разнообразных веществ: от изотопов химических элементов до синтетических и природных полимеров. Она позволяет работать как с индивидуальными соединениями, так и со сложнейшими смесями сотен и тысяч веществ без их предварительного разделения.

Говоря о приборостроении, следует упомянуть значительный прогресс в области времяпролетных приборов. Новаторские достижения связаны с миниатюризацией (приборы весом чуть более килограмма), увеличением чувствительности и разрешающей способности (до миллиона), созданием тандемных масс-спектрометров с разнообразными методами активации фрагментации. Принципиально новый тип анализатора, ставший серьезным конкурентом ионному циклотронному резонансу, Орбитрап, быстро завоевывает рынок. Новые возможности открыла стыковка методов масс-спектрометрии и спектрометрии ионной подвижности. Новые методов обработки спектров позволили создать методы быстрой хроматомасс-спектрометрии.

Метод индуктивно связанной плазмы с масс-спектрометрическим окончанием позволяет теперь определять 72 химических элемента на уровне ppt в течение нескольких секунд, а диапазон линейности достиг 12 порядков. Методы активации соударением и высокого разрешения дают возможность работать с самыми разнообразными матрицами.

Продолжается совершенствование методов ионизации, созданных в конце прошлого века: матрично активированной лазерной десорбции/ионизации и электрораспыления. Чувствительность метода достигает атто- и зептомолей. В рекордных случаях спектры регистрируются при наличии нескольких сотен молекул аналита. Велением времени стала разработка методов анализа с минимальной пробоподготовкой. Так новый метод десорбционной электрораспылительной ионизации (DESI) позволяет создавать переносные приборы с возможностью надежного определения не только простых органических соединений, но и сложных биополимеров, а также целых микроорганизмов. Аналогичные задачи решает метод прямого анализа в реальном времени (DART). Благодаря этим методам действенные антитеррористические меры с применением масс-спектрометров стали возможны в аэропортах, в полевых условиях. К концу 2009 года представлено более 20 подобных методов анализа с пейпаспреем в качестве лидера простоты.

Успехи протеомики связаны, в основном, с масс-спектрометрией. Определение структуры белков всех порядков, масс-спектрометрический *de novo* сиквенс пептидов, изучение посттрансляционных модификаций, различение близких видов организмов стали задачами сегодняшнего дня. На новом витке находится изучение состава природных смесей. Благодаря масс-спектрометрии с преобразованием Фурье стало возможно детальнее анализировать состав нефтей. Возникли петролеомика, гуминомика. Масс-спектрометрическая диагностика заболеваний начинает приходить в клиники из научных центров. Значительны достижения в метабономике. Нельзя не отметить метод имиджинга, пока практически не используемый в России.

Все большие возможности открываются в допинг-контроле, в криминалистике. Экологические исследования в области загрязнения окружающей среды сегодня немыслимы без масс-спектрометрии. Количественное определение экотоксикантов возможно на уровне фемтограммов на килограмм матрицы.

AbsN_284

ЗАДАЧИ, ПРОБЛЕМЫ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Нехамкина Л.Г., Терешина И.В., Фальковская О.И.

ОАО "ВНИИ НП", г. Москва, metrolvniinp@inetm.ru

В докладе рассмотрены особенности показателей качества нефти, продуктов нефтепереработки и нефтехимии (далее продукции) и соответственно методов испытаний, применяемых при контроле качества продукции.

Изложены требования к компетентности испытательных лабораторий, осуществляющих деятельность по оценке соответствия нефти и нефтепродуктов установленным требованиям качества и безопасности.

Решение задач контроля качества продукции ТЭК направлено на получение достоверных результатов испытаний, что является важнейшим "влияющим" фактором обеспечения качества продукции.

Номенклатура анализируемой продукции включает объекты контроль качества и безопасность которых попадают в сферу технического регулирования. Автомобильные и авиационные бензины, дизельные топлива, топлива для реактивных двигателей, судовые топлива и мазуты должны подвергаться процедуре оценки соответствия установленным требованиям качества и безопасности. Требования изложены в технических регламентах, соблюдение их является обязательным.

Для значительной части продукции ТЭК (нефть, предназначенная для поставки потребителю, смазочные масла, пластичные смазки) требования к качеству регламентированы в технических условиях (спецификациях). Производитель или поставщик продукции должен добровольно продемонстрировать и подтвердить соответствие продукции требованиям, регламентированным в спецификациях. Таковы правила обращения продукции на рынке, принятые и на международном уровне.

Проблемы, связанные с контролем качества нефти и нефтепродуктов, обусловлены несколькими факторами:

- необходимость внедрения гармонизированных с международными стандартизованных процедур испытаний;
- отсутствие необходимых эталонов и стандартных образцов (CRM), необходимых для обеспечения прослеживаемости результатов испытаний продукции;
- отсутствие испытательного оборудования отечественного производства;
- необходимость разработки единых требований к процедурам аттестации испытательного оборудования как отечественного, так и зарубежного производства.

Обсуждаются тенденции развития методической базы испытаний нефти и нефтепродуктов.

AbsN_359

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССОВ

А.Л. Померанцев

ИХФ РАН Москва, ГНИИП РАН, г. Сочи, forecast@chph.ras.ru

Введение

В 1993 году отмечалось [1], что сейчас фактически оформилась новая область аналитической химии, которая в англоязычной литературе называется Process Analytical Chemistry (PAC). Для обозначения этой области О.М. Петрухиным был предложен термин «промышленная аналитическая химия» (ПАХ). До сегодняшнего дня это единственное упоминание ПАХ в русскоязычном сегменте научных публикаций. Это не означает, что наши коллеги не работали в этой области. Основные усилия были направлены на разработку и внедрение автономных, миниатюрных и селективных датчиков состава, т.е. химических сенсоров [2]. С другой стороны, за последние 10 лет были опубликованы шесть больших обзоров по ПАХ [3-8] и только в одном имеются ссылки на работы российских ученых. Дело в том, что главная линия развития ПАХ пошла в другом направлении. Если в 80-х основной областью применения аналитических методов в промышленности была металлургия, то, начиная с 90-х, фокус переместился на пищевую и фармацевтическую отрасли. Главная потребность в этих отраслях – анализ процесса в реальном времени и на всех стадиях, начиная с контроля входного сырья, всех этапов производства и заканчивая проверкой готовой продукции.

Основные черты этого нового подхода к целям ПАХ можно представить следующими тезисами.

- Сплошной, а не выборочный контроль
- Анализ в режиме on-line
- Управление качеством, начиная с разработки продукта (Quality by Design)

Для реализации этих идей в фармацевтической промышленности, Федеральное управление по контролю над продуктами и медикаментами (US FDA) предложила систему cGMP [9] (current GMP или GMP 21-го века), подчеркивая этим, что методы и процедуры, разработанные 40 лет назад, на сегодняшний момент являются устаревшими. Стандарт GMP (Good Manufacturing Practice, Надлежащая Производственная Практика) – это система норм, правил и указаний в отношении производства лекарственных средств, еды, медицинского оборудования, и т.п. продукции, внедренная в США в 1938 году. В России переход на GMP был запланирован на 2000 год, а сейчас перенесен на 2014 год.

В рамках системы cGMP, была выдвинута инициатива по внедрению аналитического контроля процессов (PAT – Process Analytical Technology) [10]. Эта инициатива преследовала практическое решение вышеперечисленных задач, с конечной целью – повышения доступности качественных лекарств. Важно отметить, что термин аналитический в названии инициативы подразумевает довольно широкую трактовку и включает в себя химический, физический, и математический анализ, которые производятся согласовано.

Бюрократическая точка зрения

С бюрократической точки зрения, PAT-инициатива FDA позиционируется как система для планирования, анализа и контроля наиболее критических характеристик исходных материалов и получаемого продукта, а также параметров самого процесса, с целью обеспечения нужного качества конечного продукта.

В частности подразумевалась, что:

- производители будут принуждены к использованию современных научных разработок и технологий в области фармацевтической индустрии;
- предлагаемые Управлением программы проверок и экспертиз будут исполняться;
- нормативы и производственные стандарты будут внедряться по согласованию между Управлением и производителями.

Один из ключевых элементов PAT формулируется бюрократами очень красиво – сделать качество неотъемлемым свойством продукта. Для достижения этого предлагается, в первую очередь, сфокусироваться на изучении множественных связей между свойствами исходных материалов, производственным процессом, факторами внешней среды и их влиянием на качество конечного продукта. Понимание свойств этой системы обеспечит базис для обнаружения и управления критическими параметрами рецептуры и процессов производства и сделает возможным разработку эффективной стратегии снижения рисков. Данные (информация), которые могут помочь понять эти отношения, должны быть получены в реальном времени с помощью приборов, датчиков, сенсоров, и дополнены историческими сведениями об изменениях этих показателей, полученных для многих циклов производства продукта.

Обобщая этот набор бюрократических формулировок можно сделать вывод, что желаемая цель PAT – спланировать и разработать производственные процессы (или модернизировать уже существующие), так, чтобы обеспечить заданный уровень качества конечного продукта. Такие процессы должны быть согласованы с основными принципами предопределения качества и позволят снизить риски, связанные с качеством и нормативами, по отношению к повышению эффективности.

Точка зрения аналитика

Рассматривая аналитический контроль процессов с точки зрения аналитика, можно выделить следующие практические моменты, важные для его разработки и применения:

- сбор данных неинвазивным методом (например, БИК-спектроскопия) [11];
- использование хемометрики для анализа получаемых данных [12];
- применение методов многомерного статистического контроля процессов [13].

Ближняя инфракрасная спектроскопия (БИК) действительно является "рабочей лошадкой" в PAT. Другие инструментальные методы (ИК-, УФ- , Рамановская- и акустическая спектроскопии, хроматография, гиперспектральный анализ изображений, физические и химические сенсоры, и т.д.) – составляют едва ли 10 % от всего арсенала инструментов, применяемых для сбора данных в аналитическом контроле процессов. Причина этому проста – БИК-спектроскопия может предоставить данные, включающие информацию не только о составе исследуемого объекта, но и о его физических свойствах, структуре. Кроме того, современные БИК инструменты позволяют получать спектральные данные в режиме диффузного рассеяния, через упаковку, в режиме in-line, не нарушающем естественный ход процесса

Часто можно услышать, что главным недостатком БИК измерений является необходимость их последующей интерпретации методами анализа многомерных данных (хемометрика) – нет ярко выраженных пиков, характерных длин волн, и т.п. Вряд ли эти обстоятельства можно считать недостатком – они сродни жалобам на то, что дали миллион мелкими купюрами, лучше бы сто рублей, но одной бумажкой. Хемометрический подход к анализу данных стал повсеместной практикой, не вызывающей сейчас больших затруднений благодаря изобилию доступного программного обеспечения [14], а также разнообразных пособий, объясняющих, как им пользоваться [15].

Многомерный статистический контроль процессов (Multivariate Statistical Process Control) [16] – это современный подход к моделированию многомерных (многофакторных, многомодальных, многооткликовых) процессов, основанный на применении проекционных методов, позволяющих выделять в больших массивах скрытые (латентные) переменные и анализировать связи, существующие в изучаемой системе. Методы, используемые в MSPC по сути тождественны методам, применяемым в современной аналитической химии для построения многомерных калибровок (градуировок) и проведения качественного анализа (распознавания образов). И применяются они, прежде всего, для анализа химических процессов. Такое тесное родство методов и целей позволило отнести MSPC к одному из направлений современной аналитической химии [17].

Примеры применения PAT

В докладе будут представлены несколько примеров практического применения концепции PAT, позаимствованные как из публикаций наших коллег, так и из нашей собственной практики.

Первый пример – это мониторинг кинетики химических реакций, происходящих в циклическом производственном процессе (batch-process). Контроль осуществляется с помощью методов многомерного разрешения аналитических сигналов. Задача восстановления концентрационных профилей, оценки кинетических констант по неразделенным данным (в отсутствие информации о чистых спектрах всех компонент) является рутинной задачей аналитической химии, которая может решаться различными методами [18]. Мы рассмотрим подход, основанный на методе чередующихся наименьших квадратов [19].

Второй пример – это моделирование кинетики высвобождения действующего вещества из лекарственной формы. Подход основан на сочетании формального и кинетического моделирования, при котором результаты измерений БИК спектров, получаемых в ходе производства лекарства, позволяют предсказать профиль высвобождения активного вещества из пеллетки, которая все еще находится в производственном цикле.

Третий пример – это рутинный контроль качества фармацевтических субстанций на складе. Необходимо отметить, что тотальный контроль всего входного сырья является важнейшим требованием cGMP. Использование БИК-спектрометров, оснащенных гибким оптико-волоконным щупом, делает эту процедуру особенно простой. После того, как разработана классификационная модель для субстанции, контроль занимает всего несколько секунд. Однако применение таких методов может быть проблематичным, когда измерения проводятся через закрытую полиэтиленовую упаковку. Мы представляем [20] двустадийный подход к классификации, позволяющий оператору надежно распознавать качество субстанции, не смотря на мешающие обстоятельства.

PAT в России и за рубежом

Во всем мире концепция PAT вызвала настоящий ажиотаж среди аналитиков. В течение короткого времени появились специализированные журналы, вышли монографии [21]. Эта область исследований включена в тематику традиционных конференций [22] по аналитической химии, а также породила свои собственные регулярные конференции [23]. Такое внимание понятно. С одной стороны, PAT – это очень интересная область практического применения аналитических методов, а, с другой стороны, фармацевтика – это одна из самых богатых индустрий, не жалеющая средства на перспективные научные исследования. Достаточно сказать, что регистрационный взнос на последнюю конференцию IFPAC составлял 2500 долларов. В настоящее время PAT активно внедряется не только в фармацевтической, но и в пищевой, в биохимической и других отраслях промышленности.

В России, к сожалению, дела в этой области обстоят плохо. Достаточно упомянуть, что за последние 10 лет ЖАХ опубликовал только три статьи, в которых использовалась БИК спектроскопия, включая одну китайскую и одну из Сербии. Методы, рекомендуемые для контроля фармацевтических процессов [24], являются, как правило, инвазивными и лабораторными (off-line), требующими десятки минут для их применения. Современные технологии анализа многомерных данных (PCA, PLS, MCR, и т.п.) российскими учеными практически не применяются. Многомерный статистический контроль (MSPC) известен у нас как система бумажно-бюрократических мероприятий под названием "процессный подход". Отдельные проблески научного подхода к этой проблеме [25] погоды, к сожалению, не делают.

Заключение

Рассмотренные методы и инструменты аналитического контроля процессов пока не являются обязательными в России. Для нас – это только лишь рекомендации, следование которым потребует как интеллектуальных усилий, так и большой экспериментальной работы, что, конечно же, повлечет за собой дополнительные расходы. Выбор внедрять эту технологию на производстве или нет, остается пока за производителем. Однако, как показывает практика развитых стран, расходы на внедрение компенсируются уже в ближайшей перспективе за счет повышения эффективности процессов и уменьшения доли брака.

Говоря о перспективе внедрения в России cGMP, в целом, и PAT, в частности, можно с огорчением констатировать, что наше аналитическое сообщество к этому совершенно не готово. Нет ни знаний, ни навыков. Важно понимать, что применение PAT предполагает не

только создание аппаратно-программных комплексов, которые контролируют производственный процесс, но и накопление промышленной базы знаний, разработки на ее основе различных шаблонов поведения. Все это, по мере своего роста позволят существенно снизить расходы на проектирование процессов и создание новых продуктов.

Если сообщество российских аналитиков верит в то, что российская фармацевтическая (и не только) промышленность может когда-нибудь стать конкурентоспособной как на внутреннем, так и на внешнем рынке, то нам уже сейчас необходимо обратить пристальное внимание на изучение хемометрических методов анализа данных, многомерного статистического контроля процессов.

Литература

1. Петрухин О.М. Аналитическая химия. М: "Химия", 1993
2. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М., Успехи химии, 75, 2006,141
3. Workman, J. Jr, et al. Anal. Chem. 1999, 71, 121.
4. Workman, J. Jr, et al. Anal.Chem. 2001, 73, 2705.
5. Workman, J. Jr, et al. Anal. Chem., 2003, 75 , 2859.
6. Workman, J. Jr, et al. Anal. Chem., 2005, 77, 3789
7. Workman, J. Jr.et al. Anal. Chem. 2007, 79, 4345
8. Workman, J. Jr.et al Anal. Chem., 2009, 81, 4623
9. FDA, Pharmaceutical CGMPs for the 21st Century 2004
10. FDA, Guidance for Industry PAT — A Framework for Innovative Pharmaceutical Development, Manufacturing, and Quality Assurance.2004
11. Skibsted, E. N. Spectrosc. Eur., 2005, 18, 14
12. Workman, J., Jr. Spectrosc. Mag. 2005, January,18
13. Померанцев А.Л , Родионова.О.Е. Методы менеджмента качества, 2002, 6, 15
14. Родионова О.Е., Померанцев А.Л. Успехи химии, 2006, 75 (4) 302
15.Эсбенсен К. Анализ многомерных данных, под ред. О.Родионовой, М: РХО, 2010
16. Kourti, T. Crit. Rev. Anal. Chem. 2006, 36 , 257.
17. Doherty S. J., Lange A.J., TrAC, 2006, 25, 1097
18. Померанцев А.Л, http://www.chemometrics.ru/materials/textbooks/mcr.htm
19. de Juan A.; Maeder M.; Martınez M.; Tauler R. ACA, 2001, 442, 337
20. Rodionova O.Ye., Sokovikov Ya.V., Pomerantsev A.L., ACA, 2009, 642: 222
21. Bakeev K.A Process Analytical Technology, 2-nd editon., Wiley, 2010
22. Euroanalysis 2009 http://www.euroanalysis2009.at/
23. IFPAC Conferences and Exhibits. http://www.ifpac.com/
24. Дегтерев Е.В. Рос . хим . ж .2002, 46, 43-51
25. Rusinov L.A., et al., Chemom. Intell. Lab. Syst., 2009, 97, 98

AbsN_38

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБНАРУЖЕНИЯ ДОПИНГОВЫХ ПРЕПАРАТОВ МЕТОДАМИ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Г. М. Родченков

ФГУП “Антидопинговый Центр”, г.Москва, grodchen@yandex.ru

В запрещенный список Всемирного Антидопингового Агентства (ВАДА) входят анаболические стероиды, β2-агонисты, β2-блокаторы, вещества с антиэстрогенной активностью, диуретики, селективные модуляторы андрогенных рецепторов, стимуляторы, наркотики, кортикостероиды и пептидные гормоны. В условиях постоянного роста числа запрещенных веществ и связанного с ним увеличение числа аналитических процедур становится актуальной разработка новых подходов обнаружения допинговых препаратов с применением комплекса хромато-масс-спектрометрических методов для селективного и чувствительного определения широкого круга соединений разных классов веществ за относительно короткий промежуток времени.

В настоящее время были разработаны эффективные методологические аспекты обнаружения допинговых препаратов с применением современного аналитического оборудования, имеющегося в в ФГУП «Антидопинговый центр»:

- обнаружение допинговых препаратов последнего поколения с одновременным применением нескольких хромато-масс-спектрометрических методов с различными способами ионизации и процедурами извлечения из биологической матрицы;
- оптимизация и сокращение числа существующих процедур с введением универсальных методов обнаружения допинговых препаратов с применением ВЭЖХ-МС/МС и ВЭЖХ-МСВР;
- применение статистических методов, позволяющих выявлять системное применение допинга в малых дозах при отслеживании изменения индивидуальных стероидных и гематологических профилей спортсменов;
- исследование атипических профилей с применением С12/С13 изотопной масс-спектрометрии;
- изучение новых форм рекомбинантного эритропоэтина.

Литература

1. Mario Thevis, Simon Beuck, Andreas Thomas, Birthe Kortner, Maxie Kohler, Grigory Rodchenkov and Wilhelm Schanzer - Doping control analysis of emerging drugs in human plasma – identification of GW501516, S-107, JTV-519, and S-40503. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 23 (3), 1139-1146 (2009).
2. Maria K. Parr, Gregor Fußholler, Nils Schlorer, Georg Opfermann, Thomas Piper, Grigory Rodchenkov, and Wilhelm Schanzer - Metabolism of androsta-1,4,6-triene-3,17-dione and detection by GC-MS in doping control. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 23(1), 207-218 (2009).
3. E.D.Virus, T.G.Sobolevsky and G.M.Rodchenkov – Introduction of HPLC/Orbitrap mass spectrometry as screening method for doping control. Journal of Mass Spectrometry, 43 (6), 949 – 957 (2008).

AbsN_303

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ НАНОАНАЛИТИКИ И АНАЛИТИКИ НАНОСИСТЕМ

Штыков С.Н.

Саратовский государственный университет, Саратов, shtykovsn@mail.ru

Наноматериалы и нанотехнологии в последнее десятилетие 20 века стали предметом активного изучения и применения в физике, химии, биологии и материаловедении. Не осталась в стороне и аналитическая химия, в которой появился специфический термин - «наноаналитика», отражающий использование новых типов материалов и технологий. Главная причина интереса ученых и технологов состоит в том, что использование наноматериалов, большая часть атомов или молекул которых находится на поверхности, приводит к новым явлениям, которые на наблюдаются в микро- и макротелах, и которые невозможно описать на основе известных закономерностей классической химии. Нанотехнологии, в свою очередь, позволяют *получать* такие наноматериалы или *манипулировать* ими при создании новых устройств. Измерительные нанотехнологии в недалеком будущем могут вообще изменить сам анализ, поскольку уже сейчас появляется возможность непосредственно различать отдельные атомы вещества на поверхности объекта.

Термин «наноаналитика» трактуется в мире достаточно широко. Обобщение имеющегося материала позволяет выделить несколько направлений наноаналитики. К *первому* можно отнести методологию, связанную с использованием в анализе нанореакторов, представляющих собой жидкие наносистемы, применяемые практически во всех методах разделения, концентрирования и анализа [1]. Направление сформировалось в конце 80-х годов прошлого века и интенсивно развивалось в 90-х годах. Основными представителями нанореакторов являются мицеллярные системы и объемные молекулы-рецепторы, являющиеся предметом изучения коллоидной и супрамолекулярной химии. Отличие нанореакторов от

гомогенных сред состоит эффектах сближения и концентрирования компонентов аналитической реакции за счет электростатических (поверхностных эффектов) и гидрофобных взаимодействий, а также эффекта «гость-хозяин». Вторым важным фактором является локальное изменение полярности микроокружения и гидратации реактантов. Совокупным результатом всех эффектов является изменение всех химических, а также оптических, электрохимических, сорбционных свойств аналитов, процессов переноса энергии электронного возбуждения, заряда и электрона.

Вторым направлением является использование твердых наноматериалов, к которым, согласно Концепции развития в РФ работ в области нанотехнологий, относят "материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками" [2]. Примерами наноматериалов являются разные виды наночастиц (трехмерные и нульмерные (квантовые точки) объекты), нанопленки (двухмерные объекты), нанотрубки, наностержни, нановолокна (одномерные объекты) и пористые наноматериалы [4]. Кроме поверхностных факторов важнейшую роль в них играют квантовые эффекты и этим они радикально отличаются от классических жидких наносистем [3]. Фактически, наноматериалы – собирательный термин, объединяющий сложные *наноструктурированные* на поверхности или в объеме материалы, применяемые для изготовления различных изделий. В настоящее время общепризнано, что важнейшими параметрами, определяющими свойства наноматериалов, являются природа, размер и форма материала.

Переход от массивных макро- или даже микроразмеров к размерам, главным образом, в интервале 1–10 нм приводит к *качественным* изменениям *физических* (электропроводности, магнетизма, поглощения и излучения света, оптического преломления, термических свойств, прочности) и *химических* (каталитической или реакционной способности) свойств соединений и свойств получаемых на их основе композитных материалов. Эти новые свойства не наблюдаются у обычных макро- и микроскопических тел, состоящих из того же, но не наноструктурированного вещества.

Наноматериалы применяются пока в более ограниченном числе методов анализа (фотометрических, люминесцентных, электрохимических, сорбционных), чем нанореакторы. Наибольшее распространение они получили в различных видах химических сенсоров [3]. Так в 2000 году наносенсорам было посвящено 147, в 2003 – 381, в 2006 – 1063, в 2009 -1989 публикаций, а число обзоров превысило 8 десятков.

К т*ретьему* направлению наноаналитики относят 3D измерения наноразмерных объектов на поверхности, а также непосредственные измерения атомов и молекул, включая биомолекулы, выполняемые различными видами сканирующей зондовой микроскопии, в частности атомно-силовой и туннельной микроскопии в сочетании с электронно- ионно- и фотонно-зондовыми методами [5]. К этим методам относят и времяпролетную масс-спектрометрию вторичных ионов. Лаборатории, обладающие комплексом таких измерительных методов, носят название "Nanoanalytics".

Термин "*нанотехнологии*" в целом понимается всеми достаточно однозначно, однако определения, раскрывающие его смысл, несколько различаются. Так в упоминаемой выше Концепции развития в РФ нанотехнологий дается следующее определение: "Нанотехнология – совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, имеющие принципиально новые качества и позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба" [2]. Самое широкое определение дано в материалах национальной нанотехнологической инициативы США: "Нанотехнологии – научно-исследовательские и технологические разработки на атомарном, молекулярном или макромолекулярном уровнях с субстананометровой шкалой по одной или более координатам для обеспечения фундаментального понимания явлений и свойств материалов при таких размерах и для изготовления и использования структур, приборов и систем, которые имеют новые свойства и функции вследствие их малых размеров" [6]. Это определение включает в понятие нанотехнологий не только *производственные технологии*, но и проводимые с помощью нанотехнологических инструментов *исследования свойств* наноматериалов, что важно в плане финансирования таких работ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 08-03-00725а

Литература
1. Штыков С.Н. // Журн. аналит. химии. 2002. Т.57. №10. С.1018.
2. Нанотехнологии. Наноматериалы, Наносистемная техника. / Сб. под ред. П.П. Мальцева. М.: Техносфера, 2008. 432 с.
3. Штыков С.Н., Русанова Т.Ю. // Рос. хим. журн. 2008. Т.52. № 2. С. 92.
4. Нанотехнологии. Азбука для всех / Под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 368 с.
5. Nanotechnology 6: Nanoprobes, H. Fuchs (Ed.), Wiley-VCH, 2009.
6. Singer P. // Semiconductor Int. 2002. P. 17.

AbsN_302

СОСТОЯНИЕ И ЗАДАЧИ АНАЛИЗА ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Эпштейн Н.Б.

Обнинский институт атомной энергетики Национального исследовательского ядерного университета МИФИ, epstein@iate.obninsk.ru

В докладе будут рассмотрены следующие вопросы:

- Задачи фармацевтического анализа.
- Особенности анализа лекарственных препаратов на современном этапе.
- Документы, регламентирующие контроль качества лекарств в России.
- Надлежащая производственная практика (GMP). Контроль качества и обеспечение качества лекарственных средств.
- Общие принципы оценки качества лекарственных форм.
- Выявление фальсифицированных лекарственных средств.
- Современные методы фармацевтического анализа.

AbsN_249

СОВРЕМЕННЫЕ ПРИБОРЫ ДЛЯ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ. РАЗДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Буряк А.К., Парамонов С.А., Сердюк Т.М.

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, AKBuryak@ipc.rssi.ru

Современные приборы для жидкостной хроматографии можно разделить на три большие группы: уникальные, для исследовательских задач, стандартные, для рутинных, анализов и препаративные или промышленные. Границы групп весьма условны, поскольку, например, микропрепаративное выделение можно провести на рутинном приборе, а будучи состыкованным с масс-спектрометром обычный хроматограф становиться уникальным. Приборы для рутинных анализов сейчас выпускаются всеми крупнейшими приборостроительными фирмами. Градиентный насос с дегазатором, термостатированное колоночное отделение, два-три детектора, включая диодно-матричный детектор – такая комплектация является в настоящее время стандартной. Современные колонки для жидкостной хроматографии позволяют работать в широком диапазоне pH=1-14, с любыми подвижными фазами и во всех их комбинациях. Существует устойчивая тенденция к переходу к микроколонкам, позволяющим снизить расход элюента до 1-10 мкл/мин, что является важным при стыковки с масс-спектрометром. Привитые силикагели и полимерные сорбенты остаются наиболее распространенными неподвижными фазами, также сохраняется интерес к углеродному сорбенту «Гиперкарб» и монолитные колонки.

К уникальному оборудованию следует отнести нанохроматографы и хроматографы на микрочипах. Нанохроматография – это просто поток элюента со скоростью 1 – 10 нл/мин., но для реализации требуется специальный насос и повышенная чувствительность детектора. Именно нанопотоковая технология открывает возможность для применения ВЭЖХ на микрочипах медицине и протеомике. Серийное производство ионных источников химической ионизации при атмосферном давлении и электрораспыления позволяет использовать в качестве детектора жидкостного хроматографа магнитные, квадрупольные, ион-циклотронные и «орбитрап» масс-спектрометры. В режиме офф-лайн возможно использование времяпролетных приборов с источником активированной матрицей лазерной десорбцией/ионизацией, позволяющих существенно расширить диапазон измеряемых молекулярных масс. Появляются приборы ЯМР, состыкованные с жидкостным хроматографом практически в режиме он-лайн. Идентификация проводится традиционными методами: использованием стандартов, индексов удерживания, спектров, но наметилась и важная тенденция – комплексное использование хроматографической и спектральной информации

ВЭЖХ - масс-спектрометрия открывает наиболее широкие возможности для такой комплексной идентификации. Константы или индексы удерживания могут быть определены не только экспериментально, но и рассчитаны полуэмпирическими методами, а масс-спектры дополнены масс-спектрами вторичных ионов, в том числе и библиотечными.

Важный пример: отечественный жидкостный хроматограф «Миллихром А-02» состыкованный с отечественным времяпролетным масс-спектрометром «МХ 5310».

AbsN_12

ДИОДНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (ДЛС): СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Надеждинский А.И.

Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, отдел ДЛС, Москва, nad@nsc.gpi.ru

История ДЛС - первые спектры молекул с помощью ДЛ получены E.D.Hinkley в 1969. В нашей стране это произошло в 1976: А.Д.Бритов (НИИПФ), Ю.А.Курицын (ИСАН) и А.И.Надеждинский (ФИАН).

ДЛС в мире: 7 Международная конференция TDLS 2009, Церматт, Швейцария, июль 2009, сопредседатели A.W.Mantz, А.И.Надеждинский. Рабочая группа МАГАТЭ по внедрению методов ДЛС в системы контроля МАГАТЭ. ДЛС в России: Общероссийский семинар по ДЛС имени А.М.Прохорова, руководитель – А.И.Надеждинский. Отдел ДЛС ИОФАН в настоящее время занимает доминирующее положение в данном направлении исследований не только в нашей стране, но и в мире.

Реализован фундаментальный предел чувствительности, обусловленный квантовыми шумами диодного лазера, что демонстрируется на рисунке 1.

Рис.1 *Отклонение Аллана относительных шумов фототока (минимально обнаружимое поглощение) в зависимости от времени усреднения.*

На рисунке приведены лучшие результаты, полученные в мире к настоящему времени. Наилучшие результаты получены в отделе ДЛС ИОФАН.

Реализованы следующие эквивалентные шуму параметры: относительное поглощение - $6\cdot10^{-8}$, коэффициент поглощения - $2\cdot10^{-12}$ см$^{-1}$ (при использовании многоходовой кюветы).

В докладе будут представлены системы, разработанные в отделе ДЛС за последние несколько лет:

1. Измеритель изотопного состава UF_6 для МАГАТЭ. Точность измерения не хуже 0.01 %.

2. Высокоточный измеритель состава газовых смесей (совместно с ВНИИМ, С. Петербург). Абсолютная точность лучше 0.2 %.

3. Комплекс приборов для контроля примесей в процессе получения высокочистых гидридов (совместно с НПО «Салют», Нижний Новгород).

4. Аппаратура для неконтактного детектирования взрывчатых веществ. Испытания приборов успешно проведены в США и в России. Впервые в мире реализовано дистанционное (более 100 м) детектирование взрывчатых веществ (совместно с Aquila Technologies, Albuquerque, USA).

5. Лабораторный прототип анализатора состава атмосферы (совместно с ЦАО, Долгопрудный). Данный прибор войдет в состав измерительного комплекса самолета – лаборатории нового поколения.

6. Прототип прибора для скрининговой медицинской диагностики (совместно с РГМУ, Москва).

AbsN_365

СОВРЕМЕННЫЕ ПРИБОРЫ ДЛЯ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Филиппов М.Н.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, г. Москва,
fil@igic.ras.ru

Рассмотрено состояние современного парка оборудования для рентгеноспектрального анализа (РСА). Основное внимание уделено связи технических характеристик приборов с метрологическими характеристиками анализа – пределом обнаружения, прецизионностью, экспрессностью. Проведено сравнение возможностей различных версий РСА и других методов химического анализа. Обсуждаются предельные возможности метода и перспективы развития аппаратурного парка.

Наибольшее число приборов выпускается для рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Обсуждаются возможности и области практического использования малогабаритных переносных приборов для экспресс-анализа, лабораторных приборов для прецизионного анализа твердых и жидких проб, приборов для проведения локального РФА (с капиллярной оптикой и с использованием линз), приборов, использующих эффект полного внешнего отражения.

Отдельно рассмотрены различные версии оборудования для электроннозондового рентгеноспектрального микроанализа (ЭЗМА), как специализированные микроанализаторы, так и различные приставки для растровых и просвечивающих электронных микроскопов. Обсуждаются предельные возможности ЭЗМА как с точки зрения локальности определения, так и с точки зрения оптимизации других метрологических характеристик.

Проведено сравнение приборов с волновой и энергетической дисперсией, обсуждаются перспективы развития детекторов рентгеновского излучения на новых физических принципах и источников возбуждения аналитического сигнала (применение синхротронного излучения, возбуждения сигнала потоками ионов и др.). Обсуждаются вопросы метрологической аттестации оборудования для РСА. В частности, рассмотрены вопросы аттестации программного обеспечения, применяемого для расчетного построения градуировочных характеристик (программы, реализующие метод фундаментальных параметров в РФА и программы введения поправок в ЭЗМА), проблема создания и аттестации стандартных образцов для ЭЗМА.

AbsN_87

ОПТИЧЕСКОЕ И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УЛЬТРАКАИНА С АЛИЗАРИНОВЫМ КРАСНЫМ С

Адамова Е.М., Иванов В.М., Фигуровская В.Н.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва,
Adamovaem@mail.ru

В настоящее время в зубоврачебной практике широко применяют такие местноанестезирующие вещества как новокаин, анестезин, лидокаин и ультракаин (**U**), сила которых прямопропорциональна их токсическому действию на организм. Из перечисленных анестетиков самым сильным, а значит и самым токсичным, является последний. В связи с этим возникает необходимость строгого контроля его содержания в биологических средах методами, доступными для рядовых клинических лабораторий.

Приоритет в изучении равновесий в растворах отдан оптическим методам, основанным на зависимости оптической плотности от pH раствора, так как они дают максимум информации о всей системе и ее компонентах в частности. На современном этапе они включают спектроскопию диффузного отражения и цветометрию, что позволяет значительно повысить чувствительность методик определения за счет высоких коэффициентов концентрирования продуктов реакции и их высокой чувствительности по сравнению с классическим вариантом спектроскопии.

В основу разработанной методики положен принцип образования ионной пары протонированной молекулы U с диссоциированным по сульфогруппе хромофорным органическим реагентом с последующим переведением ее в органическую фазу. В качестве органического реагента выбран ализариновый красный С (АКС), так как он имеет высокие молярные коэффициенты поглощения в водной фазе и дает прочные ионные ассоциаты; экстрагент – хлороформ, реэкстрагент – 0.1 М раствор NaOH. Найдены оптимальные условия образования ионной пары U – АКС (pH раствора, ионная сила, избыток реагента, время контакта фаз). Найденный оптимальный интервал pH образования ионной пары подтвержден расчетным методом с помощью диаграмм распределения форм в зависимости от кислотности раствора. Молярное соотношение компонентов в ионной паре составляет 1:1, что подтверждает нейтральность образовавшейся частицы и объясняет выбор экстрагента. Образование ионной пары в водной фазе доказывает ход экстракции по механизму физического распределения и говорит об ее обратимости.

Получены градуировочные зависимости оптических плотностей экстрактов и реэкстрактов и их цветометрических функций (ЦФ) от концентрации U. В случае реэкстракционно-фотометрического определения наблюдается увеличение молярных коэффициентов поглощения ионной пары U – АКС, а также уменьшение их доверительного интервала, что говорит об увеличении чувствительности в соответствующее число раз и улучшении воспроизводимости реэкстракционно-фотометрического варианта определения по сравнению с экстракционно-фотометрическим. При переходе от спектроскопии к цветометрии молярные коэффициенты ЦФ, рассчитанные по аналогии с молярными коэффициентами поглощения, возросли в 30–60 раз, что говорит об увеличении чувствительности разработанной методики с участием АКС в соответствующее число раз. Все функции, кроме цветового тона *T*, для ионной пары линейно изменяются в зависимости от концентрации U. Наиболее чувствительными ЦФ как при экстракционно-, так и при реэкстракционно-фотометрическом определении являются белизна *W* и желтизна *G*.

Разработанная методика потенциально пригодна для определения указанных веществ в биологических жидкостях (крови, лимфе, жидкости ротовой полости).

AbsN_108

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИЗИНА МОНОГИДРОХЛОРИДА В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СМЕШАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Агупова М.В., Паршина А.В., Бобрешова О.В.

Воронежский государственный университет, Воронеж, mariaagupova@yandex.ru

Разработан потенциометрический способ определения концентрации ионов лизина в индивидуальных водных растворах, а также в присутствии глицина, аланина, лейцина и хлорида аммония. Способ основан на оригинальном методе оценки доннановского потенциала, принципиально отличающимся от других попыток оценить доннановский потенциал тем, что границы полимера с исследуемым раствором и раствором сравнения, концентрация которого близка к концентрации фиксированных групп полимера, пространственно разделены [1]. Это позволяет пренебречь влиянием диффузионных процессов на значение измеряемой величины.

Селективное определение моногидрохлорида лизина в водных растворах нейтральных аминокислот и хлорида аммония основано на протолитической реакции (1), в результате которой однозарядные ионы лизина в растворе переходят в двухзарядные в фазе мембраны. Протекание такой потенциалопределяющей реакции в системах с катионообменными мембранами и водными растворами лизина подтверждено независимыми методами кондуктометрии, pH-метрии, а также десорбцией ионов из мембраны в бидистиллированную воду.

$$LysH^{+} + \overline{H_3O^{+}} \Leftrightarrow \overline{LysH_2^{2+}} + H_2O \qquad (1)$$

Разработан селективный сенсор [2], аналитическим сигналом которого является доннановский потенциал, для определения моногидрохлорида лизина на основе перфторированных сульфокатионитовых полимеров (ПСП) в лизиновой форме, предварительно обработанных в этиленгликоле при 100^0С. Показано, что такая обработка увеличивает чувствительность аналитического сигнала к ионам лизина по сравнению с исходными ПСП в 1,4 раза, что обусловлено снижением энергии активации потенциалопределяющей реакции (1). Разработанный сенсор характеризуется высокой чувствительностью (тангенс угла наклона градуировочной зависимости близок к нернстовскому) к катионам лизина. Рабочий диапазон определяемых концентраций лизина соответствует четырем порядкам. Проведено селективное определение лизина в присутствии цвиттерионов глицина, аланина, лейцина и катионов аммония (концентрационные коэффициенты селективности не превышают 0,035). Относительная погрешность определения лизина в водных растворах составила 5%. Время жизни потенциометрического сенсора практически не ограничено. Потенциометрический сенсор применен для определения лизина в технологических растворах [3].

Авторы выражают благодарность к.х.н., зав. лаб. мембранных процессов ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург, Россия) Тимофееву Сергею Васильевичу за предоставление образцов ПСП мембран, трубок, стержней. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-03-97505 р_центр_а.

Литература

1. Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Агупова М.В., Паршина А.В. Пат. 2364859 РФ. № 2008115703; заявл. 21.04.08, опубл. 20.08.09; бюл. №23, 8 с.
2. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Агупова М.В., Тимофеев С.В. Пат. 2376591 РФ. № 2008130748; заявл. 24.07.08; опубл. 20.12.09; бюл. №35, 6 с.
3. Бобрешова О.В., Агупова М.В., Паршина А.В. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75, № 9. С. 19–23.

AbsN_324

ВОЗМОЖНЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО МЕТОДА АНАЛИЗА

Алакаева Л.А., Жамбеева М.Х.

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М.Бербекова, Нальчик,
alakaeva_L@mail.ru

Лантаниды (Ln, 14 элементов) в таблице Д.И.Менделеева занимают одну клеточку с лантаном как элементы, обладающие одинаковыми химическими и физическими свойствами. Ln заполняют глубоколежащую 4f-оболочку, которая экранирована от влияния окружающих полей внешними электронными оболочками ($5s^2 5p^6$). Переходы электронов внутри 4f-оболочки запрещены, однако, они становятся возможными при облучении УФ - излучением растворов комплексов Ln с органическими реагентами (OR).

В результате проведенных поисков на ионы Ln была обнаружена яркая люминесцентная реакция зеленого цвета при облучении УФ - излучением тербия в комплексе с тайроном (1,2-диоксибензол-3,5-дисульфокислота), которая легла в основу систематического изучения люминесцентных свойств Ln в комплексах с замещенными фенолами, производными сульфосалициловой кислоты (ССК) и представителями других классов OR.

На основании поисков и исследований комплексов Ln установлены среди замещенных фенолов тербий и диспрозий образуют комплексы при pH 12,0 и 12,7 соответственно состава Tb(Dy):Tr:ДЭА=1:4:5 с пределом их обнаружения до $n \cdot 10^{-12}$г/мл Me, а также установлено отсутствие влияние других Ln. Присоединение 5 молекул ДЭА внешнесферно, видимо, предохраняет молекулу люминесцирующего комплекса от влияния окружающей среды.

Из производных ССК дифениловый эфир ССК(ДЭСК) дает яркие люминесцентные реакции с Tb зеленого цвета и с Eu красного цвета в индивидуальных оптимальных условиях комплексообразования до предела обнаружения $n \cdot 10^{-15}$г/мл.

Разработаны возможные способы уменьшения влияния окружающей среды в растворах люминесцирующих комплексов Ln с OR.

Таким образом на основе проведенных исследований обнаружены индивидуальные условия комплексообразования Ln в фотометрических и люминесцентных реакциях с одним реагентом

Для дальнейшего развития люминесцентного метода анализа представляют интерес исследования оптических свойств в комплексах с OR элементов 5f-оболочки (актиноиды), а также d-элементов, которые защищены s и p- электронами последующих периодов, у которых согласно научной логике могут быть обнаружены ионные и молекулярные виды поглощения и люминесценции световой энергии, что снизит их пределы обнаружения.

AbsN_238

КРИТЕРИИ ВЫБОРА РАЗДЕЛЯЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ЛИГАНДООБМЕННОГО КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

А.В. Алексеева,[1] Л.А. Карцова[2]

[1]*ООО «Аналитическая Спектрометрия»,* csu@delfa.net

[2]*Санкт-Петербургский государственный университет,* kartsova@gmail.com

Использование процессов лигандного обмена в методе КЭ-УФ позволяет обнаруживать не поглощающие аналиты, снижать пределы детектирования поглощающих в УФ-области спектра соединений, оказывая при этом влияние на селективность их разделения.

Выявлены закономерности при выборе разделяющей системы и аналитов при электрофоретическом определении в условиях лигандного обмена.

В качестве аналитов выбраны диагностически важные соединения, молекулы которых содержат функциональные амино-, карбокси- и вицинальных гидроксильные группы, способные к комплексообразованию с катионами металлов: амины, аминокислоты, сахара.

На модельных системах аминов, аминокислот и сахаров изучено влияние природы металла-комплексообразователя (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+} и др.), противоиона (SO_4^{2-}, Cl^-, CH_3COO^-) и характеристик лиганда (pK_a, возможность образования хелата, размер соответствующего цикла и др.) на возможность реализации режима лигандного обмена в условиях электрофоретического анализа..

Показано, что выбор оптимального значения pH рабочего электролита, в первую очередь, определяется значением pK_a аналитов. Для алифатических аминокислот максимальная интенсивность аналитического сигнала наблюдается при значении pH рабочего электролита, близком к изоэлектрической точке. В отличие от аминокислот, определение неионогенных сахаров, характеризующихся высокими значениями pK_a~12, возможно лишь при высоких значениях pH рабочего электролита (11,5 – 13).

Установлено, что при выборе металла-комплексообразователя, противоина и лиганда следует также руководствоваться необходимостью образования комплекса со спектральными характеристиками, отличными от комплекса «*металл – аналит*». Так, лишь использование меди(II) в качестве металла-комплексообразователя обеспечивает обнаружения не поглощающих в УФ-свете соединений. Замена в рабочем электролите сульфата меди на ее ацетат не влияет на интенсивность аналитического сигнала аминокислоты, а введение Cl^--ионов подавляет его полностью. В качестве лиганда при определении аминосодержащих соединений (аминов и аминокислот) наиболее успешным оказалось использование воды, а кислородсодержащих сахаров – водного раствора аммиака.

На примере электрофоретического определения глюкозы и фруктозы продемонстрировано влияние природы лиганда и на селективность разделения сахаров: в рабочий электролит в качестве конкурирующей добавки ввели аланин. Сокращение времени анализа и снижение интенсивности аналитического сигнала свидетельствует о протекании конкурирующих процессов с участием в качестве лиганда – молекулы аланина. Уменьшение чувствительности детектирования в этих условиях подтвердило предпочтительность использования медно-аммиачного варианта.

Показано, что другим важным фактором для обнаружения аналитов в условиях лигандного обмена является возможность образования устойчивого хелата (наличие бидентатного лиганда и образование 5-ти или 6-тичленного цикла). В случае определения сахаров определяющим является наличие циклической структуры: в отличие от глюкозы ее линейные аналоги не дают аналитических сигналов.

AbsN_339

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НЕЙТРОННЫХ ГЕНЕРАТОРОВ ДЛЯ ПРЕЦИЗИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ЭЛЕМЕНТОВ

А.В.Андреев

Учреждение Российской академии наук Институт Ядерных исследований РАН, г.Москва, ava@sci.lebedev.ru

В докладе рассмотрены возможности применения откачных нейтронных генераторов для прецизионного определения макросодержаний (>1 % масс) элементов в сплавах, соединениях, композиционных материалах и др. Приведены примеры определения кислорода в оксидах и в других соединениях, где он является основным компонентом; Tl, Br, I, Cl в кристаллах КРС; компонентов сложных соединений; благородных металлов в электронном ломе и сплавах; тугоплавких металлов в концентратах; определение качества золотых маломерных слитков и др. Погрешность результатов анализа составляет в большинстве случаев 0,5–1,5 % отн.

AbsN_82

РАЗДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТИЛКСАНТИНОВ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ

Андреева Е.Ю., Тан Цзянань, Шаповалова Е.Н., Дмитриенко С.Г.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, dmitrienko@analyt.chem.msu.ru

Метилксантины, важнейшими представителями которых являются кофеин, теофиллин и теобромин, широко распространены в природе и играют важную роль в биологических процессах. Они содержатся в листьях чая, зернах кофе, какао, в составе лекарственных препаратов их применяют в медицине, они присутствуют в различных «энергетических» напитках. Контроль избыточного или недостаточного содержания кофеина, теобромина и теофиллина важен как для установления фальсификации лекарственных препаратов и пищевых продуктов, так и для оптимизации дозы при лекарственной терапии.

В настоящей работе на жидкостном хроматографе «ЦветЯуза» со спектрофотометрическим (280 нм) и амперометрическим детекторами исследовано хроматографическое поведение метилксантинов. Разделение проводили в обращенно-фазовом варианте ВЭЖХ. Использовали хроматографические колонки Luna 5u C18(2) (150×3.0 мм, 5 мкм) и Диасфер-110-С16 (150×4.0 мм, 6 мкм). В качестве подвижной фазы использовали водно-ацетонитрильные и водно-метанольные смеси. Объем пробы составлял 20 мкл, ввод пробы осуществляли с помощью петли дозатора. Скорость потока составляла 0.5 мл/мин.

Для выбора оптимальных условий разделения компонентов модельной смеси варьировали природу неподвижной фазы и содержание ацетонитрила, воды и H_3PO_4 в подвижной фазе. Установлено, что хорошая селективность и эффективность разделения метилксантинов достигается при использовании колонки Luna 5u C18 и подвижной фазы, содержащей 10% ацетонитрила, 89.9% воды и 0.1% H_3PO_4. В выбранных оптимальных условиях продолжительность анализа смеси метилксантинов не превышает 10 мин, порядок выхода теобромина, теофиллина и кофеина коррелирует с параметрами гидрофобности этих соединений (lgP).

Проведена оценка метрологических характеристик методик определения метилксантинов и сопоставлены аналитические возможности спектрофотометрического и амперометрического детекторов. Градуировочные графики строили в интервале концентраций метилксантинов 0.2–20 мкг/мл. Пределы обнаружения при использовании спектрофотометрического детектора составили 0.03, 0.04 и 0.07 мкг/мл для теобромина, теофиллина и кофеина соответственно. Правильность и воспроизводимость результатов определения соединений методом ВЖЭХ подтверждена методом "введено – найдено". Возможности разработанной методики продемонстрированы на примере анализа образцов черного и зеленого чая.

AbsN_21

ВОЗМОЖНОСТИ МИНИ-СПЕКТРОФОТОМЕТРА EYE-ONE PRO ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИАЗОТИРОВАННОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

Апяри В.В., Батов И.В., Дмитриенко С.Г.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, apyari@mail.ru

Поиск новых дешевых и доступных способов регистрации аналитического сигнала окрашенных образцов важен для дальнейшего развития простых и экспрессных методов анализа, основанных на измерении сигнала непосредственно в матрице сорбента или твердофазного реагента. Перспективным путем решения данной задачи является внедрение в практику анализа миниатюрных устройств, базирующихся на новейших достижениях

оптоэлектронной и полупроводниковой промышленности. Одним из таких устройств является мини-спектрофотометр-калибратор мониторов Eye-One Pro, серийно выпускаемый швейцарской фирмой GretagMacbeth и предназначенный для контроля цветопередачи в полиграфии, а также автоматической калибровки мониторов, сканеров и принтеров. С точки зрения аналитической химии важно, что это устройство позволяет измерять коэффициенты диффузного отражения в интервале длин волн от 380 до 730 нм с шагом 10 нм, а также цветометрические характеристики образцов, такие как цветовые координаты в системах RGB, CMYK, Lab и другие. Оно компактно, позволяет быстро получать результат и имеет невысокую стоимость. Между тем, несмотря на все достоинства прибора, сведения о его использовании в аналитической химии ограничены [1].

В нашей работе проведена оценка возможности использования этого прибора для определения органических соединений с применением диазотированного пенополиуретана. Способ получения этого полимерного хромогенного реагента был разработан нами ранее.

В качестве определяемых веществ были выбраны 1-нафтиламин, эстрон и 4-аминофенол, которые вступают в реакцию с диазотированным пенополиуретаном с образованием интенсивно окрашенных полимерных азосоединений (460, 440 и 640 нм, соответственно). Данные вещества были выбраны, поскольку, с одной стороны, разработка подходов к их определению представляется существенной, а с другой стороны, максимумы их аналитических сигналов приходятся на разные участки спектра, а полосы поглощения перекрывают почти всю видимую область. Проведено сопоставление спектров диффузного отражения, полученных с помощью мини-спектрофотометра Eye-One Pro и лабораторного колориметра Спектротон, изучена зависимость формы и амплитуды полосы поглощения от концентрации определяемого соединения в водном растворе. Показано, что с помощью мини-спектрофотометра Eye-One Pro можно измерять сигналы маленьких (несколько миллиметров) образцов, что позволяет добиться существенного снижения пределов обнаружения. Сделана оценка воспроизводимостей сигнала для Eye-One Pro и Спектротона. Показано, что в большинстве случаев они сравнимы.

Литература

1. Островская В.М., Прокопенко О.А., Середа В.В., Марченко Д.Ю. Использование мини-спектрофотометра Eye-One Pro для ускоренного определения веществ с помощью тестовых средств. / Тез. докл. на III Всероссийской конференции «Аналитика России 2009», Краснодар, 27 сентября – 3 октября 2009 г., С. 147.

AbsN_20

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА, ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Апяри В.В., Дмитриенко С.Г., Батов И.В., Золотов Ю.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва,
apyari@mail.ru

Разработка новых подходов к использованию наночастиц, в частности металлов, в аналитической химии представляет значительный интерес. Наночастицы металлов обладают высокоразвитой поверхностью, каталитической активностью, высокой емкостью двойного электрического слоя и многими другими ценными свойствами, которые они сохраняют и в иммобилизованном на твердых матрицах виде. Все это служит важным фактором расширения области их применения в химическом анализе: для усиления аналитического сигнала в спектроскопии комбинационного рассеяния и флуоресцентной спектроскопии, вольтамперометрии, при разработке электрохимических, пьезокварцевых, иммуно- и оптических сенсоров, для повышения сорбционной способности различных материалов.

Уникальные оптические свойства наночастиц серебра обусловлены явлением поверхностного плазмонного резонанса (ППР), состоящем в том, что в спектрах поглощения и рассеяния этих наночастиц размером более 2 нм присутствует широкая и интенсивная полоса в видимой области при 400 – 440 нм.

Ранее нами было показано [1], что наночастицы серебра сорбируются пенополиуретаном и были выбраны оптимальные условия получения пенополиуретана, модифицированного наночастицами серебра. С применением спектроскопии диффузного отражения показано, что полоса ППР может быть зарегистрирована и в фазе пенополиуретана.

В настоящей работе изучена возможность использования пенополиуретана, модифицированного наночастицами серебра для определения железа (III). Установлено, что при контакте окрашенных в желтый цвет образцов пенополиуретана, модифицированного наночастицами серебра, с солянокислыми растворами железа (III) в спектрах диффузного отражения происходит уменьшение полосы ППР при 410 нм, что, по-видимому, связано с окислением наночастиц. Изучено влияние на амплитуду полосы ППР концентрации соляной кислоты, времени контакта фаз и концентрации железа. Установлено, что изменение функции Кубелки-Мунка пенополиуретана, модифицированного наночастицами серебра, линейно связано с концентрацией железа в растворе, что может быть использовано для его определения. Рассчитаны метрологические характеристики определения. Изучено мешающее влияние катионов и анионов. Показана возможность снижения предела обнаружения за счет варьирования объема анализируемого раствора, массы образца и количества наночастиц в его объеме.

Литература:

1. Апяри В.В., Дмитриенко С.Г., Коротаев А.В., Золотов Ю.А. Сорбция наночастиц серебра на пенополиуретане. / Тезисы докладов на III Всероссийской конференции «Аналитика России 2009», Каснодар, 27 сентября – 3 октября, 2009, С. 161.

AbsN_220

ПУТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Арабова З.М.[*], Казакова Т.А.[**], Петренко Д.Б.[**], Пащенко К.П*, Дедков Ю.М.[**]
**Астраханский государственный университет, г. Астрахань*
***Московский государственный областной университет, Москва,*
j13021936@gmail.com

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают набором уникальных свойств, идеально подходящих для решения целого ряда задач химического анализа. Как показывает составленный нами обзор более 300 литературных источников перспективы применения УНТ в аналитической химии связаны главным образом с их электрическими и сорбционными свойствами.

Наиболее развивающейся сферой применения УНТ в анализе является изготовление электродов для определения биологических веществ. Это обусловлено способностью к иммобилизации макромолекул на поверхности нанотрубки, сопровождающейся резким изменением ее электронных свойств. К настоящему моменту предложено три метода изготовления электродов, содержащих УНТ – создание пастовых электродов на основе смеси УНТ с подходящим связующим веществом, напыление УНТ на стеклоуглеродный электрод, создание наноэлектродов. Кроме того, предложен ряд сенсоров, в которых УНТ выступают в качестве молекулярных проводов связанных с белками, ДНК или антителами. В докладе приводятся примеры использования электродов на основе УНТ в определении биологических соединений.

УНТ обладают превосходной сорбционной способностью по отношению к широкому диапазону органических и неорганических соединений, связанной во- первых с их высокой удельной поверхностью, во-вторых с наличием в нанотрубке внутренней полости, поперечный размер которой обычно превышает размер сорбируемой частицы, и в-третьих наличием на поверхности промышленно получаемых нанотрубок различных кислородсодержащих групп, благодаря чему могут реализовываться процессы хемосорбции. Существенным достоинством УНТ как сорбентов является их многофункциональность и избирательность по сравнению с другими углеродными сорбентами. Существуют широкие возможности направленного изменения сорбционных свойств УНТ путем их модификации. Так, например, окислительная

модификация действием азотной кислоты приводит к образованию на поверхности УНТ кислородсодержащих функциональных групп, благодаря чему повышается сродство нанотрубки к катионам металлов. Высокая сорбционная способность УНТ в сочетании с однородностью их поверхности, термической и химической стабильностью привлекательны для разработки новых стационарных фаз в газовой и жидкостной хроматографии. Учитывая то, что методами самосборки можно получить тонкие пленки УНТ прямо на поверхности хроматографической колонки, использование таких колонок является весьма перспективным.

В докладе приводятся примеры использования УНТ в качестве сорбентов в твердофазной экстракции, твердофазной микроэкстракции, сорбционном концентрировании ионов металлов из водных растворов, стационарных фаз в газовой и жидкостной хроматографии.

УНТ могут иметь достаточно широкий спектр направлений использования в химическом анализе, что обусловлено возможностью создания на их основе уникальных функциональных материалов с весьма разнообразными свойствами.

Работа выполнена при финансировании РФФИ, грант 08-03-00272.

AbsN_272

РАЗРАБОТКА НОВОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ

Бабкина С.С., Росин И.В., Горюнова А.Г.
Московский государственный открытый университет, г. Москва,
alevtina-goryunova@yandex.ru

Научно-технический прогресс, улучшая качество жизни человека, одновременно порождает и определенные экологические проблемы, связанные с загрязнением природных вод токсичными веществами, в частности тяжелыми металлами. Для контроля экологического состояния водоисточников актуальна разработка новых экспрессных методов анализа. Поэтому целью данного исследования является разработка нового метода определения содержания железа и марганца в природных водах на основе изучения закономерности сезонных и временных колебаний таких параметров как мутность и цветность и установки корреляции данных параметров с содержанием железа и марганца в воде.

Для достижения данной цели необходимо было решить следующие задачи:

- провести сезонное исследование основных показателей качества воды;
- изучить годовые изменения основных показателей качества воды с целью оценки устойчивости данных параметров;
- на основании выявленных закономерностей установить наличие корреляции между этими параметрами;
- установить возможность использования найденной корреляции параметров мутности и цветности и концентрации железа и марганца для оценки содержания железа и марганца в воде по определению ее мутности и цветности.

Для решения поставленных задач были изучены места расположения источников возможного загрязнения. Проведен систематический анализ качества воды Москворецкого водоисточника вниз по течению р. Москвы (от села Каринское до поселка Рублево) и в устье ее основного левого притока р.Истры (село Дмитровское) начиная с 1999 г. в течение 10 лет. В результате проведенных исследований была выявлена корреляция между содержанием железа в воде и мутностью (коэффициент корреляции в течение всего периода наблюдений находится в диапазоне 0,74-0,92), а также корреляция между содержанием марганца в воде и цветностью (коэффициент корреляции в течение всего периода наблюдений находится в диапазоне 0,60-0,90). Однако, при довольно стабильной корреляционной зависимости построить графики C_{Fe}/мутность и C_{Mn}/цветность для дальнейшего определения по ним содержания железа и марганца в воде не удается из-за большого разброса точек калибровочных графиков. Причиной этого является постоянное изменение соотношений C_{Fe}/мутность и C_{Mn}/цветность во времени, то есть величина этих соотношений зависит от времени отбора проб и проведения определений. Как показали дальнейшие эксперименты, изменение соотношений C_{Fe}/мутность и C_{Mn}/цветность от времени довольно хорошо описываются уравнениями шестого порядка.

Новый экспрессный метод является простым и надежным методом косвенного ежедневного определения (прогнозирования) содержания железа и марганца в природной воде. Экспресс-метод позволяет увеличить надежность всей системы контроля за качеством природных вод, более оперативно устанавливать источник возможного их загрязнения железом и марганцем. Новый метод определения концентрации железа и марганца уменьшает расход дорогостоящих реактивов. Все это дает возможность получить положительный экономический эффект и улучшить экологическую обстановку.

AbsN_63

ВОЗМОЖНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА РЕДКИХ, ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Барановская В.Б.

ОАО «Государственный научно- исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «ГИРЕДМЕТ», Москва, bara@giredmet.ru

Цветные, редкие и благородные металлы (ЦРБМ) – это почти две трети Периодической системы Д.И.Менделеева и широкий спектр материалов на их основе от производственного сырья до высокочистых веществ и химических соединений. Методам аналитического контроля ЦРБМ уделяется особое внимание, так как химический состав этих материалов определяет их функциональные свойства и экономическую значимость. Непрерывно растут требования к методам анализа: точность, экспрессность, многоэлементность, расширение границ определяемых содержаний, селективность и надежность. В настоящее время возникла необходимость модернизации методов анализа с использованием современного оборудования для комплексного аналитического контроля разнообразных ЦРБМ и материалов на их основе от сырья до чистых металлов.

Совершенствование методов аналитического контроля этих объектов требует разработки общего унифицированного подхода к этой проблеме и выбора технических решений, позволяющих обеспечить выполнение требований к данному классу материалов на всех уровнях производства и применения.

В настоящей работе показан комплексный подход к анализу, включающий новые методы пробоподготовки, выявление аналитических возможностей каждого метода, оценку метрологических характеристик и оптимизацию системы аналитического контроля путем совместного применения различных приборов и специального методического обеспечения.

Особое внимание в работе обращено на вторичное и техногенное сырье, а также высокочистые вещества и материалы. Эти объекты, разные по своей сути, имеют общее свойство - применение для их характеризации только одного аналитического метода не позволяет обеспечить точность анализа. Показаны возможности комплексного применения методов анализа с соблюдением методического алгоритма в двух вариантах: последовательное применение для полной характеризации химического состава объекта анализа и совместное применение для обеспечения качества и точности анализа.

Рассмотрены особенности твердотельных методов (дугового атомно-эмиссионного анализа с МАЭС, рентгенофлуоресцентного анализа и искровой масс-спектрометрии), применительно к идентификации объекта анализа (неотъемлемой части аналитического исследования) и обзорному анализу (необходимой стадии для формирования перечня определяемых компонентов).

Показаны аналитические возможности и ограничения методов атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно- связанной плазмой, атомно-абсорбционной спектрофотометрии с электротермической атомизацией применительно к материалам ЦРБМ.

Предложенные подходы унифицированы и на их основе разработаны методики анализа ряда материалов на основе ЦРБМ. Оценены метрологические характеристики разработанных методик. Продемонстрированы результаты внедрения методик в практику работы.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ для поддержки молодых российских ученых (МК-3021.2009.3) и ведущих научных школ (НШ-4119.2010.3) и Роснауки ГК 02.552.11.7067, ГК 01.648.11.3008, ГК 02.740.11.0401

AbsN_47

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Барышева С.В. [2], Сумина Е. Г.[1], Штыков С. Н. [1], Петракова А.Н.[1]

1Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, г.Саратов,

shtykovsn@mail.ru

[2]Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского Государственного Технического университета, г. Энгельс

Флавоноиды представляют собой группу полифенольных соединений, содержащихся в растениях, пищевых продуктах и напитках растительного происхождения. Особая значимость флавоноидов (ФЛ) объясняется их уникальными свойствами: защитой клеточных структур от повреждения свободными радикалами, предотвращение развития таких патологий, как ишемическая болезнь сердца, атеросклероз, катаракта, онкологические и др. заболевания. Цель работы заключалась в разработке методик идентификации и количественного определения флавоноидов в фармацевтических препаратах растительного происхождения. Объектами исследования служили водно-спиртовые извлечения из лекарственных препаратов растительного происхождения (люцерна, календула, цветки боярышника). Пробоподготовку образцов осуществляли методом экстракции 70%-м этанолом при нагревании в течение 1ч с обратным холодильником. Предварительно были установлены оптимальные параметры извлечения, включающие выбор экстрагента, время и кратность экстракции. Изучение хроматографических свойств наиболее распространенных растительных флавоноидов (квертецин и рутин) проводили методом нормально-фазовой и обращенно-фазовой тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах Силуфол и Сорбфил, RP-18, содержащих люминофорные группы. В качестве подвижных фаз (ПФ) были апробированы системы растворителей: бензол – этилацетат - ледяная уксусная кислота (5:5:1); ацетон - аммиак (9:1); н-бутанол - ледяная - уксусная кислота - вода (5:1:1); хлороформ - метанол, обладающие высокой скоростью продвижения по адсорбенту и часто используемые при анализе различных фенольных соединений. Проявление хроматографических зон осуществляли опрыскиванием 5%-м раствором хлорида алюминия и выдерживанием пластин в атмосфере аммиака. Идентификацию кверцетина и рутина в растительном сырье проводили путем сравнения значений величин подвижности ($R_{f)}$) пятен со значениями R_f стандартных образцов рутина и кверцетина. В водно-спиртовых извлечениях из цветков боярышника и календулы обнаружили только рутин, в извлечении из люцерны обнаружили зону, соответствующую кверцетину. Количественное содержание ФЛ в растительных лекарственных препаратах определяли методом спектрофотометрии по реакции комплексообразования с хлоридом алюминия. С целью выбора оптимальной аналитической длины волны были получены УФ-спектры спиртовых экстрактов исследуемых препаратов и стандартных образцов рутина и кверцетина. Изучение УФ-спектров водно-спиртовых экстрактов показало, что максимумы поглощения вышеперечисленных растворов находятся в интервале длин волн 360-440 нм. В результате комплексообразования происходит гипсохромный сдвиг полосы поглощения флавоноидов в видимую область на 30-70 нм, сопровождающийся гиперхромным эффектом. Суммарное определение флавоноидов проводили методом градуировочного графика. В качестве стандартного вещества был выбран рутин (боярышник, календула) и кверцетин в случае люцерны. Суммарное содержание флавоноидов в исследуемых препаратах составило: календула - 0,92 ± 0,02%; люцерна посевная- 0,67 ± 0,07%; боярышник колючий - 1,29 ± 0,03% . Оценку правильности определения осуществляли методом «введено-найдено». Обработка полученных результатов по F- и t- критерием показала отсутствие систематической ошибки. *Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, заявка № 08-03-00725.*

AbsN_199

ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ ДИНАМИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ «МИКРОГАЗ-Ф»

Баскин З.Л.[1], Лаптев А.Л.[2], Лавринов А.А.[2], Васильева О.Г.[2].

[1]*ВятГГУ, Кирово-Чепецк, baskin/k-ch@rambler.ru*

[2]*Филиал ЗАО «ИНТЕРА», г. Кирово-Чепецке, alex.laptev@inte.ru*

Разработана новая серия фторопластовых динамических установок «МИКРОГАЗ-Ф». Установки «МИКРОГАЗ-Ф» относятся к рабочим эталонам состава газовых смесей 1 и 2 разрядов по ГОСТ 8.578. Установки «МИКРОГАЗ-Ф» - это одноканальные и многоканальные генераторы газовых смесей в диапазонах микро- и макроконцентраций дозируемых веществ. Установки «МИКРОГАЗ-Ф» предназначены для непрерывного приготовления:

- поверочных газовых смесей (ПГС) с примесями HF, HCl, NO_X, SO_2, NH_3, углеводородов, их галоидопроизводных, меркаптанов и других коррозионно-активных и легкосорбирующихся веществ;
- многокомпонентных ПГС, содержащих примеси веществ с разными температурами кипения;
- ПГС, подлежащих длительному хранению;
- двухкомпонентных и многокомпонентных ПГС с макроконцентрациями дозируемых веществ.

Установки «МИКРОГАЗ-Ф» имеют 16 модификаций. Модели 02, 04 и 06 основаны на смешивании потоков дозируемых газов с потоками газа-разбавителя. Модели 11 – 46 основаны на разбавлении потоком газа-разбавителя микропотоков газов и паров, диффундирующих из стабильных источников микропотоков газов и паров (СИМГП). Модель 10 основана на экспоненциально-сорбционном способе приготовления ПГС. Установки «МИКРОГАЗ-Ф» обладают новыми потребительским свойствами:

- возможностью многократного разбавлении исходных ПГС до 125000 раз при трехкратном разбавлении (модель «Микрогаз-Ф06);
- возможностью автоматического контроля и регулирования основных параметров и режимов работы;
- минимальной дискретностью установки заданных значений температуры в термостатах и расхода газоразбавителя и высокой точностью их поддерживания;
- возможностью расчета и индикации текущих концентраций компонентов в ПГС на цифровом дисплее установки.

В новой серии установок «Микрогаз-Ф» управление режимами работы, контроль текущего состояния, диагностика аварийных ситуаций, а также расчёт текущих концентраций компонентов в ПГС на выходе установки и их погрешностей осуществляется с помощью сервисного программного обеспечения (ПО). В ПО реализована возможность моделирования ПГС, путем задания необходимого расхода ПГС и требуемой концентрации контрольных компонентов в пределах доступного диапазона для ИМП и ОГС. ПО автоматически производит расчёт режима установки для получения требуемой ПГС с расчётом концентраций и погрешностей по каждому компоненту.

Установки «МИКРОГАЗ-Ф» сертифицированы Госстандартом (сертификат RU.C.31.004.A № 26877) и зарегистрированы в Государственном реестре средств измерений (№24605-07 от 13.03.2007 г.). В докладе рассмотрены особенности схем и конструкций различных моделей типоразмерного ряда установок «МИКРОГАЗ-Ф».

Литература

1. Баскин З.Л. «Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений». Энергоатомиздат. М., 2008, 221 с.

AbsN_198

НЕПРЕРЫВНЫЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПРОМЫШЛЕННОГО КОНТРОЛЯ ДИНАМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Баскин З.Л.

ВЯТГГУ, г. Кирово-Чепецк, baskin.k-ch@rambler.ru

Все объекты технолого-аналитического (ТАК) и эколого-аналитического (ЭАК) контроля: и природные, и техногенные, делятся на статические и динамические.

Большинство окружающих нас объектов ТАК и ЭАК - это динамические объекты, многие из которых отличаются случайным характером изменения состава и свойств. К таким объектам относятся выбросные технологические газы, воздух рабочих зон и атмосферный воздух жилых и природных зон.

Периодическое определение содержания загрязняющих веществ (ЗВ) на этих объектах дает большую погрешность измерений и часто не допустимо, так как остается неизвестной концентрация ЗВ в контролируемых зонах в периоды между отборами проб. В этих случаях никакие самые совершенные приборы и средства обработки полученных данных не позволят получать правильную информацию для статистического учета и оперативного контроля ЗВ. Необходимо применять методы и средства непрерывного автоматического и автоматизированного ТАК и ЭАК.

К таким методам и средствам относятся разработанные нами непрерывные хроматографические методы анализа (НХМ), реализованные в специализированных газохроматографических и ионохроматографических комплексах, включающих в себя устройства непрерывного сорбционного пробоотбора, периодического хроматографического анализа сконцентрированных примесей, микропроцессорной обработки получаемых результатов и метрологического обеспечения измерений.

НХМ промышленного ТАК и ЭАК информативнее, достовернее и дешевле периодического лабораторного хроматографического анализа с отбором непредставительных случайных разовых проб.

Для внедрения НХМ и приборов, в которых они реализованы, необходима разработка новых нормативных документов, регламентирующих их применение [1].

В докладе рассмотрены непрерывные хроматографические методы анализа в промышленном ТАК и ЭАК. Приведены особенности методик анализа, схем и конструкций приборов и средств метрологического обеспечения измерений. Рассмотрены примеры применения НХМ в промышленности, экологии и токсикологии [1].

Литература

1. Баскин З.Л. «Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений». Энергоатомиздат. М. 2008. 221с, ил.

AbsN_200

АКТИВНЫЙ И ПАССИВНЫЙ НЕПРЕРЫВНЫЙ СОРБЦИОННЫЙ ПРОБООТБОР В ЭКОЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ

Баскин З.Л.

Вятский государственный гуманитарный университет, г. Кирово-Чепецк, baskin/k-ch@rambler.ru

Непрерывный сорбционный пробоотбор (НСП) – это процесс непрерывного концентрирования примесей анализируемых веществ (АВ) из контролируемой газовой смеси на селективном преимущественно твердом сорбенте. НСП, осуществляемый на сорбенте только за счет диффузии молекул АВ из контролируемой среды под действием градиента концентрации, назван пассивным сорбционным пробоотбором (ПСП). НСП, осуществляемый путем пропускания контролируемого газового потока с постоянным расходом через слой сорбента, назван активным сорбционным пробоотбором (АСП).

Применению сорбентов для НСП предшествует исследование их статической емкости и динамической емкости до проскока и насыщения, режимов сорбции, десорбции и регенерации сорбентов, параметров сорбционных устройств. С этой целью разработаны специализированные хроматографические установки.

Для анализа отобранных проб применяются лабораторные и автоматические хроматографические, спектрометрические и другие методы. Исследованиям и разработке методов и средств АСП и ПСП уделяется все больше внимания в аналитическом контроле природных и техногенных объектов.

В обстоятельном обзоре «Метод пассивного отбора проб для мониторинга химического загрязнения атмосферного воздуха. Теоретические основы и практические аспекты» даны ссылки на 165 работ. Из них 150 опубликовано в течение последних 10 лет [1]. В монографии «Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений» рассмотрены методы и средства АСП, способы и устройства исследования сорбентов для НСП [2]. Это свидетельствует об актуальности, научной новизне и практической значимости проблемы.

В докладе приведены примеры использования ПСП и АСП в технолого-аналитическом и эколого-аналитическом контроле, схемы хроматографов для исследования сорбентов и анализа отобранных проб.

Литература

1. Юшкетова Н.А., Поддубный В.А., ж. «Экологические системы и приборы», М., 2007, №2, с. 3-10, №3, с. 15-23.
2. Баскин З.Л. «Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений». Энергоатомиздат. М., 2008, 221 с.

AbsN_161

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВКУСОАРОМАТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ГХ-МС

Белов С.В.

ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Московской области», г. Мытищи,
Cbbelow@mail.ru

Перечень вкусоароматических веществ разрешённых для применения в пищевых продуктах регулируется европейским и отечественным законодательством. Представленный в СанПиНе 2.3.2 1293-03, в приложениях 7 и 6 список, заимствованный из европейского законодательства, служит для отнесения веществ к классам «натуральный», «идентичный натуральному» и «искусственный». На основе данного документа строится один из пунктов определения идентификации соковой продукции. Причем в этой классификации присутствует презумпция «виновности», т.е. вещество натуральное, но произведенной по промышленной технологии никогда не будет «натуральным», а только «идентичным натуральному» (в странах Европейского сообщества, ЕС). В связи с обширностью списка (2176 соединений), инструментом для качественного определения может служит только хроматограф с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС). Большинство веществ данного списка являются летучими веществами, определяют аромат продукта и анализируются с помощью газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектором.

В целом на фоне благоприятной картины сущности метода, незаметны «подводные камни» - технические и юридические проблемы, решение которых необходимо интенсифицировать. Определим эти актуальные проблемы:

1. Отсутствие масс-спектров и данных об индексах удерживания для доли веществ, потенциально возможных для определения газовой хроматографией;

2. Отсутствие гармонизации законодательства ЕС с СанПиНом 2.3.2 1293-03, в части появления в отечественном документе невиданного для европейцев класса – «натуральный, идентичный натуральному»;

3. Отсутствие аттестованной методики, зарегистрированной федеральном банке данных методик выполнения измерений (МВИ) по определению вкусоароматических веществ. Существующие методики ГХ анализа вкусоароматических веществ по тех. регламенту, ГОСТам и МУ либо не соответствуют объекту исследования, либо сущности (цели) определения.

Таким образом, в целях реализации федеральных законов N 178-ФЗ «Технический регламент на соковую продукцию из фруктов и овощей», N 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений», требований СанПиН 2.3.2 1293-03 «Гигиенические требования по применению пищевых добавок» необходимо интенсифицировать решение сложившихся проблем путем создания базы масс-спектрометрических данных и времен удерживания веществ на основе ГХ-МС анализа чистых веществ, гармонизацией законодательства и созданию МВИ и аттестации её для качественного определения вкусоароматических веществ методом ГХ-МС.

AbsN_162

СОСТОЯНИЕ РАЗВИТИЯ МЕТОДА ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ФАРМАЦИИ

Белов С.В.

ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Московской области», г.Мытищи,
Cbbelow@mail.ru

За полувековой период развития метода газовой хроматографии окончательно сложилось техническое оформление метода. На данный момент капиллярная газовая хроматография достигла предела технического развития. В связи с этим, интересен анализ юридически законных документов, отражающих состояние развития газовой хроматографии в фармации. К таковым относятся государственные фармакопеи.

Государственные фармакопеи характеризуются консервативностью, исторической прослеживаемостью, периодичностью, юридической легитимностью – свойствами, позволяющие объективно оценивать состояние развитие аналитических методов в фармации и являющиеся основополагающими документами для проведения аналитических исследований в данной отрасли.

Проведенный анализ государственных фармакопей России (СССР) и Соединённых Штатов Америки (США, USA) по отражению метода газовой хроматографии в данных документах выявил существенные различия в состоянии развития метода газовой хроматографии двух государств. Выявлено существенное отставание России в техническом развитии метода газовой хроматографии, а также в перечне контролируемых показателей.

Причинами этого являются периодичность обновления фармакопей, их доступность для общества, юридическое и метрологическое обеспечение (техническое регулирование), развитие и значимость фармации для общества. Так периодичность выхода Российской фармакопеи с 2008 г. – раз в 5 лет, что сравнимо с 1942 г. в США; в электронном издании Российской фармакопея до сих пор не представлена; техническое регулирование в данной отрасли имеет противоречивый характер, что сдерживает признание официальными органами аналитических методик (процедур). Также следует отметить неразумную гармонизацию законодательств в области метрологии в сфере здравоохранения России и зарубежных стран, приводящих к противоречиям с сложившимися у нас традициями государственного контроля в сферах обеспечения безопасности и здравоохранения.

Следствием этого является то, что методики газовой хроматографии в сфере фармации не являются аттестованными методиками выполнения измерений, как и другие хроматографические методики, входящие в национальные стандарты. Использование современных методик газохроматографического анализа с использованием капиллярных хроматографических колонок и/или масс-спектрометрического детектора в Российской фармакопеи не предписано.

Выходом из этой ситуации видится в первую очередь в развитии нормативной базы, разумной гармонизации законодательств, и добросовестного отношения к проектированию методик (процедур) в части метрологического и технического обеспечения, переход от

декларирования качества измерений (соответственно методик измерений) к подтверждению и доказательству его на всех стадиях жизненного цикла аналитической методики, как особого вида деятельности совмещающей в себе и продукцию, и услугу.

Таким образом, несмотря на наступивший технический предел развития метода газовой хроматографии, в Российской фармакопеи, в связи с её отставанием от уровня развития фармакопеи США, имеется существенный потенциал для развития приложений метода газовой хроматографии.

AbsN_262

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ВЛИЯНИЮ НА СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ 3,3’,5,5’-ТЕТРАМЕТИЛБЕНЗИДИНА И ПИРОГАЛЛОЛА “А”

Беляева Л.Ю., Крывшенко Г.А., Баглаева А.В., Беклемишев М.К.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, mkb@analyt.chem.msu.ru

Методики определения металлов кинетическим методом известны для всех ионов, проявляющих каталитическое действие, то время как собственное влияние органических соединений на скорость индикаторных реакций используют мало. Такое определение может быть основано на взаимодействии аналита как с исходными веществами, так и с промежуточными частицами, образующимися в ходе индикаторной реакции. Закономерности собственного влияния органических соединений на скорость индикаторных реакций в литературе не сформулированы. Чтобы выявить взаимосвязь природы индикаторной реакции и природы соединений (потенциальных аналитов), влияющих на ее скорость, мы исследовали влияние модельных соединений на протекание реакций окисления 3,3’,5,5’-тетраметилбензидина (ТМБ) и 1,2,4-триацетоксибензола (пирогаллола “А”) персульфатом, периодатом и кислородом воздуха, в том числе с фотохимическим инициированием.

В число модельных соединений во всех случаях включали алифатические амины, ароматические амины (анилин), серосодержащие соединения (–SH и =CS), карбоновые кислоты (алифатические и бензойная), альдегиды, фенолы (фенол, гидрохинон), восстановители (аскорбиновая кислота). Устанавливали минимальные концентрации соединений, оказывающие эффект (ускоряющий или замедляющий).

Нашли, что на скорость реакций, в которых генерируются наиболее активные радикалы ($SO_4^{\bullet-}$, $OH^{\bullet}$) и иод(+6), влияют многие классы соединений: амины, фенолы, серосодержащие соединения, карбоновые кислоты, альдегиды и восстановители. Реакции, имеющие в качестве активных центров более долгоживущие частицы ($O_2^{\bullet-}$, $ROO^{\bullet}$), обеспечивают более высокую избирательность: в реакции *ТМБ – кислород* с разными способами инициирования активны короткоцепочечные алифатические первичные амины и амиды (метиламин, этиламин, иногда пропиламин, мочевина и акриламид), вероятно, как следствие взаимодействия с супероксидом (гидропероксидом). В той же реакции, фотоинициированной с помощью азосоединения, в наибольшей степени проявляют себя серосодержащие соединения, ароматические амины и различные восстановители, что согласуется с образованием радикалов $ROO^{\bullet}$, которые, вероятно, и отвечают за такой круг влияющих соединений.

Из сказанного вытекает, что можно целенаправленно выбирать комбинации *индикаторная реакция – аналит*, опираясь на литературные сведения о реакционной способности радикалов в растворе. Это позволило бы расширить круг определяемых соединений, определяемых кинетическими методами.

Данный подход проверили на примере индикаторной реакции *ТМБ – Fe(2+) – H_2O_2*, в которой образуются гидроксильные радикалы. Перехватчиками этих радикалов служат полиолы, что можно было бы использовать для определения сахаров, определение которых кинетическими методами нетипично. Глюкоза – перехватчик гидроксильных радикалов – действительно замедляет эту реакцию. Разработана методика определения глюкозы на

тонкослойной хроматограмме в диапазоне $3\cdot10^{-5}$–0.01 М с точностью полпорядка и проведено ее определение в напитке, слюне и препарате фруктозы на уровне 10^{-4}–10^{-3} М.

AbsN_11

СИСТЕМА НА ОСНОВЕ ДИОДНЫХ ЛАЗЕРОВ ДЛЯ СКРИНИНГОВОЙ МЕДИЦИНСКОЙ ДИАГНОСТИКИ И ЕЕ ИСПЫТАНИЯ

Березин А.Г. [1], Вязов И.Е. [1], Заславский В.Я. [1], Карабиненко А.А. [2], Надеждинский А.И. [1], Понуровский Я.Я. [1], Попов И.П. [1], Ставровский Д.Б. [1], Татаринов А.А. [2], Шаповалов Ю.П. [1], Чернин С.М. [1]

[1]*Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Отдел ДЛС, Москва*, stavr@nsc.gpi.ru

[2]*Российский государственный медицинский университет им Н.И.Пирогова, кафедра Госпитальной терапии №2 лечебного факультета, Москва*

Данная работа продолжает цикл исследований, начатых в отделе Диодной лазерной спектроскопии ИОФАН более 15 лет назад. В этот цикл входят работы, направленные на применение методов диодной лазерной спектроскопии для медицинской диагностики.

Целью данной работы является поиск молекулярных маркеров для скрининговой медицинской диагностики. Под скрининговым обследованием понимают массовое обследование населения для выявления больных или лиц с высоким риском того или иного заболевания.

Предпринята попытка ответить на вопрос может ли служить маркером аммиак, являющийся одним из конечных продуктов жизнедеятельности человеческого организма.

Для проведения исследований разработан двухканальный диодный лазерный спектрометр, позволяющий одновременно измерять концентрацию аммиака и воды. В данном приборе газообразные продукты жизнедеятельности организма впрыскиваются в герметичный сосуд, заполненный воздухом при атмосферном давлении. В сосуде расположены две оптические кюветы: одноходовая длиной 15 см, предназначенная для измерения концентрации паров воды и многоходовая длиной 39 м - для измерения концентрации аммиака. Многоходовая кювета построена по матричной схеме Чернина. Измерения проводятся в ближнем ИК-диапазоне вблизи 1,39 мкм (H_2O) и 1,57 мкм (NH_3). Используются одномодовые диодные лазеры с волоконным выводом излучения производства компании NEL. Для достижения равномерного распределения измеряемых веществ по объему применяется принудительное перемешивание воздуха. Управление работой спектрометра осуществляется программой, разработанной в среде LabView.

В процессе первых лабораторных испытаний спектрометра было проведено сравнение величин отношения концентрации аммиака к концентрации воды в выдыхаемом воздухе и в водяном паре, выделяемом через кожу ладоней. Результат оказался неожиданным: в выдыхаемом воздухе величина указанного отношения была примерно на два порядка ниже. В последующих экспериментах внимание было сосредоточено на исследовании $S=[NH_3]/[H_2O]$ - относительной концентрации аммиака, выделяемого через кожу ладоней. Обследование небольшой (18 человек) группы добровольцев - сотрудников ИОФ РАН - показало, что для большинства обследованных значения S располагаются в узком интервале, что предположительно соответствует «норме». Для некоторых добровольцев значения S резко отличались от предполагаемой «нормы».

В настоящее время проводятся клинико-физиологические исследования с целью определения границ «нормы» и нахождения корреляций между отклонениями от «нормы» и наличием тех или иных заболеваний.

AbsN_175

ДИОДНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ СПЕКТРОМЕТР В РАМКАХ ПРОЕКТА САМОЛЕТА-МЕТЕОЛАБОРАТОРИИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Березин А.Г. [1], Вязов И.Е. [1], Галактионов В.В. [2], Заславский В.Я. [1], Надеждинский А.И. [1], Понуровский Я.Я. [1], Попов И.П., Ставровский Д.Б. [1],Хаттатов В.У. [2], Шаповалов Ю.П. [1], Чернин С.М. [1]

[1]*Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, отдел ДЛС, Москва*, stavr@nsc.gpi.ru

[2]*Центральная аэрологическая обсерватория Росгидромета, Московская область, г.Долгопрудный*

В 2008 году стартовала государственная программа России по разработке лаборатории, расположенной на борту самолета и предназначенной для изучения атмосферных процессов и явлений. В рамках этой программы создается специальный вариант самолета ИЛ-114, оснащенный современным диагностическим оборудованием.

Координатором проекта является Центральная аэрологическая обсерватория Росгидромета. В проекте участвуют десятки научных организаций и конструкторских бюро. Летные испытания самолета-лаборатории намечены на 2011 год.

В состав измерительного комплекса включен диодный лазерный спектрометр, предназначенный для измерения, как концентрации, так и изотопного состава следующих молекулярных составляющих атмосферы: H_2O, CO_2, CH_4, CO. Данный прибор разрабатывается в отделе Диодной лазерной спектроскопии ИОФ РАН. К настоящему моменту разработаны и испытаны в лаборатории основные элементы конструкции и завершено проектирование компоновки прибора. Он будет размещен в носовой части самолета, как показано стрелкой на рисунке 1.

В приборе используются диодные лазеры ближнего ИК диапазона и многоходовые оптические кюветы, построенные по матричной схеме Чернина. С точки зрения конструкции прибор представляет собой стойку, в которой расположены четыре унифицированных модуля. Каждый из модулей предназначен для измерения концентрации одного из перечисленных выше газообразных веществ. Имеется единая система непрерывного отбора и прокачки проб атмосферного воздуха. Помимо четырех каналов, в которых анализируются пробы забортного воздуха, имеется канал дистанционного зондирования атмосферы. В этом канале производится измерение концентрации водяного пара за бортом с временным разрешением 10 мс.

Рис.1 *Схема расположения оборудования в салоне самолета-лаборатории.*

AbsN_140

ДИОДНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАК МЕТОД КОНТРОЛЯ ПРИМЕСЕЙ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ ГИДРИДОВ

Березин А.Г.[1], Вязов И.Е.[1], Гришнова Н.Д.[2], Котков А.П.[2], Надеждинский А.И.[1] ,Полежаев Д.М.[2], Понуровский Я.Я.[1], Попов И.П.[1], Шаповалов Ю.П.[1], Ставровский Д.Б.[1], Ширяев А.В.[2]

[1]*Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Отдел ДЛС, Москва*, anber@nsc.gpi.ru

[2]*ФГУП НПП "Салют", Нижний Новгород*

В данной работе метод диодной лазерной спектроскопии использован для измерения концентраций примесей H_2O, NH_3, H_2S и CO_2 в процессе ректификационной очистки гидридов (AsH_3, PH_3, NH_3 и GeH_3). Разработан измерительный комплекс, состоящий из пяти диодных лазерных спектрометров ближнего ИК диапазона. Спектрометры установлены на ректификационных колоннах в ФГУП НПП "Салют". Контроль процесса очистки гидридов от H_2O, NH_3, H_2S и CO_2 осуществляется за счет отбора газообразных проб из нижней, верхней и средней частей ректификационных колон в однопроходные оптические кюветы различной длины (от 5 до 140 см). Кюветы посредством трубопроводов соединены с вентилями, установленными в соответствующих частях колонн, что позволяет многократно осуществлять контроль непосредственно в ходе процесса ректификации.

В спектрометрах использованы одномодовые лазеры с оптоволоконным выводом излучения производства японской компании NTT Electronics. Управление работой ДЛС-спектрометров производится с помощью многофункциональных плат ввода/вывода NI DAQ-6052 E и NI USB-6215 (National Instruments, USA). Программы, осуществляющие управление работой спектрометров, а также сбор и обработку данных, разработаны в среде LabView.

Для детектирования указанных выше примесей выбраны следующие спектральные области. В случае H_2O – это диапазон 7181-7183 см$^{-1}$ (1,39 мкм); в случае NH_3 - 6611-6614 см$^{-1}$ (1,51 мкм). Для H_2S и CO_2 оказалось возможным их одновременное детектирование с помощью одного диодного лазера в диапазоне 6232-6235 см$^{-1}$ (1,60 мкм).

Указанные спектральные диапазоны были выбраны в результате анализа полученных нами спектров высокого разрешения как основных, так и примесных веществ. Регистрации спектров высокого разрешения осуществлялась как методом Фурье-спектрометрии, так и методом диодной лазерной спектрометрии. В последнем случае использовались те же самые лазеры, но не в режиме токовой перестройки, а в режиме широкополосной температурной перестройки. В этом режиме температура лазеров плавно менялась в диапазоне ~ -5 +52 ^{0}C, при этом волновое число изменялось не на 2-3 см$^{-1}$, а примерно на 30 см$^{-1}$.

Выбор указанных спектральных диапазонов позволил в большинстве случаев исключить влияние линий поглощения гидридов. Влияние линий поглощения основного газа при детектировании примесей не удалось исключить при измерении концентраций H_2S и CO_2 в арсине. В данном случае влияние линий поглощения основного газа было учтено за счет применения специального алгоритма обработки спектров.

AbsN_176

СИСТЕМА НА ОСНОВЕ ДИОДНЫХ ЛАЗЕРОВ ДЛЯ СКРИНИНГОВОЙ МЕДИЦИНСКОЙ ДИАГНОСТИКИ И ЕЕ ИСПЫТАНИЯ

Березин А.Г. [1], Вязов И.Е. [1], Заславский В.Я. [1], Карабиненко А.А. [2], Надеждинский А.И. [1], Понуровский Я.Я. [1], Попов И.П. [1], Ставровский Д.Б. [1], Татаринов А.А. [2], Шаповалов Ю.П. [1], Чернин С.М. [1]

[1] Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Отдел ДЛС, Москва, *stavr@nsc.gpi.ru*

[2]Российский государственный медицинский университет им Н.И.Пирогова, кафедра Госпитальной терапии №2 лечебного факультета, Москва

Данная работа продолжает цикл исследований, начатых в отделе Диодной лазерной спектроскопии ИОФАН более 15 лет назад. В этот цикл входят работы, направленные на применение методов диодной лазерной спектроскопии для медицинской диагностики.

Целью данной работы является поиск молекулярных маркеров для скрининговой медицинской диагностики. Под скрининговым обследованием понимают массовое обследование населения для выявления больных или лиц с высоким риском того или иного заболевания.

Предпринята попытка ответить на вопрос может ли служить маркером аммиак, являющийся одним из конечных продуктов жизнедеятельности человеческого организма.

Для проведения исследований разработан двухканальный диодный лазерный спектрометр, позволяющий одновременно измерять концентрацию аммиака и воды. В данном приборе газообразные продукты жизнедеятельности организма впрыскиваются в герметичный сосуд, заполненный воздухом при атмосферном давлении. В сосуде расположены две оптические кюветы: одноходовая длиной 15 см, предназначенная для измерения концентрации паров воды и многоходовая длиной 39 м - для измерения концентрации аммиака. Многоходовая кювета построена по матричной схеме Чернина. Измерения проводятся в ближнем ИК-диапазоне вблизи 1,39 мкм (H_2O) и 1,57 мкм (NH_3). Используются одномодовые диодные лазеры с волоконным выводом излучения производства компании NEL. Для достижения равномерного распределения измеряемых веществ по объему применяется принудительное перемешивание воздуха. Управление работой спектрометра осуществляется программой, разработанной в среде LabView.

В процессе первых лабораторных испытаний спектрометра было проведено сравнение величин отношения концентрации аммиака к концентрации воды в выдыхаемом воздухе и в водяном паре, выделяемом через кожу ладоней. Результат оказался неожиданным: в выдыхаемом воздухе величина указанного отношения была примерно на два порядка ниже. В последующих экспериментах внимание было сосредоточено на исследовании $S=[NH_3]/[H_2O]$ - относительной концентрации аммиака, выделяемого через кожу ладоней. Обследование небольшой (18 человек) группы добровольцев - сотрудников ИОФ РАН - показало, что для большинства обследованных значения S располагаются в узком интервале, что предположительно соответствует «норме». Для некоторых добровольцев значения S резко отличались от предполагаемой «нормы».

В настоящее время проводятся клинико-физиологические исследования с целью определения границ «нормы» и нахождения корреляций между отклонениями от «нормы» и наличием тех или иных заболеваний.

AbsN_141

ДИОДНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ СПЕКТРОМЕТР ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ HF

Березин А.Г., Вязов И.Е., Надеждинский А.И., Понуровский Я.Я., Попов И.П., Ставровский Д.Б., Шаповалов Ю.П., Чернин С.М.

Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, отдел ДЛС, Москва, anber@nsc.gpi.ru

Разработан диодный лазерный спектрометр, предназначенный для измерения низких концентраций HF в атмосферном воздухе. В приборе используется диодный лазер, излучающий в области первого обертона молекулы HF (1,28 мкм).

Имеется два варианта прибора – стационарный и переносной. Оба варианта собраны по одной двухканальной оптической схеме, в которой имеются аналитический канал с многопроходной оптической кюветой (39 м) и канал сравнения с однопроходной оптической кюветой длиной 7 см. В кювете сравнения находится смесь газообразного HF и атмосферного воздуха при общем давлении 1 атм и парциальном давлении HF ~6 мм рт.ст. Многопроходная кювета выполнена по матричной схеме Чернина. В данной кювете базовая длина (расстояние между двумя блоками зеркал) составляет 25 см. Кювета обладает высокой механической стабильностью, как за счет выбранной оптической схемы, так и за счет технологии изготовления оптических элементов. Кювета сравнения изготовлена из фторопласта-4 с окнами из сапфира. Как в стационарном, так и в переносном варианте прибора применяется прокачка атмосферного воздуха через аналитическую кювету.

Рис.1 *График отклонения Аллана.*

По оси ординат отложена концентрация эквивалентная шуму, а по оси абсцисс – время накопления.

В приборе используется одномодовый диодный лазер с оптоволоконным выводом излучения производства компании NTT Electronics (Япония). Разделение лазерного излучения на два канала осуществляется оптоволоконным делителем. Детекторами лазерного излучения служат фотодиоды (InGaAs) производства японской фирмы Hamamatsu Photonics. Управление работой спектрометра производится с помощью многофункциональных плат ввода/вывода NI DAQ-6052 E (стационарный вариант) и NI USB-6215 (переносной вариант). Указанные платы производятся американской компанией National Instruments. Компьютерные программы, осуществляющие управление прибором и обработку данных, разработаны в среде LabView.

На рисунке 1 представлен график отклонения Аллана, полученный при исследовании шумовых характеристик данного прибора. Из рисунка видно, что в исследованном интервале времен накопления, преобладает «белый» шум. При времени накопления 10 с предел обнаружения (3σ) составляет ~0,1 ppb.

AbsN_13

ДЛС-ПРИБОРЫ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ ПО ПРОДУКТАМ ИХ ЕСТЕСТВЕННОГО РАСПАДА

Березин А.Г., Вязов И.Е., Надеждинский А.И., Понуровский Я.Я., Попов И.П., Ставровский Д.Б., Шаповалов Ю.П., Чернин С.М.

Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, отдел ДЛС, Москва, nad@nsc.gpi.ru

При поиске взрывных устройств наиболее важной практической задачей является неконтактное обнаружение взрывчатых веществ. В настоящей работе продемонстрирована возможность решения данной задачи с помощью метода диодной лазерной спектроскопии (ДЛС).

Взрывчатые вещества (ВВ) являются метастабильными соединениями, период полураспада которых составляет, как правило, несколько десятков лет. Газообразные продукты распада ВВ создают облако вокруг образца, которое может быть обнаружено спектральными методами, в частности, по поглощению лазерного излучения в ИК диапазоне. Неконтактное детектирование ВВ возможно осуществить как за счет взятия пробы атмосферного воздуха вблизи предполагаемого взрывного устройства, так и за счет дистанционного зондирования лазерным лучом облака продуктов распада.

Анализируется модель, в которой образец ВВ помещен в негерметичную оболочку. Показано, что концентрация продуктов распада в облаке вне оболочки может на несколько порядков превосходить концентрацию паров ВВ.

При рассмотрении возможностей метода ДЛС принципиальным моментом является выбор маркера. Проведены экспериментальные исследования по поиску газообразных продуктов распада ВВ. Использовались методы Фурье-спектрометрии и хромато-масс-спектрометрии. Найдено, что универсальным маркером всех ВВ, содержащих в своем составе атом азота, является аммиак. Из ВВ, приготовленных на основе аммиачной селитры, аммиак выделяется непосредственно. Для других ВВ характерно выделение изоциановой кислоты, которая в атмосфере превращается в аммиак за счет взаимодействия с водой: $HNCO + H_2O \rightarrow NH_3 + CO_2$. Аммиак в воздухе может быть обнаружен методом ДЛС в ближнем ИК диапазоне по поглощению в колебательно-вращательной полосе вблизи 1,57 мкм.

Разработаны два типа приборов для обнаружения локальных неоднородностей распределения аммиака в атмосфере. Первый тип предназначен для анализа газообразных проб, которые прокачиваются через оптическую кювету. Второй тип приборов предназначен для дистанционного зондирования атмосферы.

Разработаны два варианта конструктивного исполнения приборов первого типа. Первый вариант создавался совместно с американской компанией Aquila Technologies. Это переносной прибор с автономным питанием, конструктивно выполненный в виде жесткого рюкзака. Пробы атмосферного воздуха через отверстия в кожухе поступают в многоходовую оптическую кювету с эффективной длиной 39 м, а затем выбрасываются обратно в атмосферу. Кювета построена по матричной схеме Чернина. С помощью этого прибора было обнаружено взрывное устройство, содержащее 100 кг ВВ. Взрывное устройство было расположено на открытой площадке испытательного полигона, прибор находился на расстоянии 100 метров с подветренной стороны.

Конструкция второго варианта прибора первого типа разрабатывалась в отделе ДЛС ИОФАН. Это также переносной прибор с автономным питанием, выполненный в виде жесткого рюкзака. Главное отличие от первого варианта заключается в иной системе отбора и прокачки проб атмосферного воздуха. Новая конструкция этой системы позволила существенно улучшить локальность пробоотбора.

AbsN_373

КРУГОВАЯ ФРОНТАЛЬНО-ВЫТЕСНИТЕЛЬНАЯ ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА РАЗБАВЛЕННЫХ ПРОБ

В.Г.Березкин, А.В.Чаусов

Учреждение Академии наук Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, г. Москва, berezkin@ips.ac.ru

Тонкослойная хроматография (ТСХ) является наиболее простым, достаточно эффективным и высокоэкономичным методом жидкостной хроматографии. В аналитической практике используется, в основном, линейный вариант ТСХ, однако, для решения некоторых задач целесообразно использовать круговую ТСХ, которая характеризуется более высокой эффективностью разделения. Широкое использование круговой ТСХ во многом ограничено недостаточным развитием вариантов этого метода.

Следует отметить фронтальный вариант круговой ТСХ, т.е. вариант в котором проба и элюент подается в одну точку на слой сорбента пластинки ТСХ. Именно этот вариант ТСХ был описан Н.А. Измайловым и М.С. Шрайбер в первой работе по ТСХ [1,2]. При использовании данного варианта ТСХ хроматограмма имеет вид окружностей, причем каждая окружность обычно соответствует хроматографической зоне одного анализируемого компонента.

Анализ разбавленных растворов проб и возможность концентрирования примесей на пластинке ТСХ является весьма важной задачей [3,4].

В данной работе также предложены и изучены варианты фронтально-вытеснительной круговой ТСХ для концентрирования и дальнейшего разделения компонентов в разбавленных растворах проб.

Литература

1. Измайлов Н.А., Шрайбер М.С. Капельно–хроматографический метод анализа и его применение в фармации. Фармация, 1938, №3, с.1.
2. Березкин В.Г. О вкладе Н.А.Измайлова и М.С.Шрайбер в развитие тонкослойной хроматографии. Журнал аналитической химии. 2008, т. 63, №4, с. 438.
3. Березкин В.Г. Марданов Р.Г. Марков А.Б., Лапин А.В. Концентрирование примесей некоторых тяжелых металлов из воды на хроматографической бумаге. Известия АН, 2000, № 8, с. 1399.
4. Березкин В.Г. Марданов Р.Г. Марков А.Б., Дедков Ю.М., Радугина О.Г., Кельина С.Ю. Концентрирование мололетучих примесей в ТСХ. Заводская лаборатория, 2000, т. 66, № 5, с.15.

AbsN_374

S-КАМЕРА СО СВЕРХМАЛЫМ ГАЗОВЫМ ОБЪЕМОМ И ЕЕ ОСНОВНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Березкин В.Г., Хребтова С.С.

Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева РАН, Москва, khssvetlana@gmail.com

S-камера является одной из основных камер, используемых в ТСХ. Впервые S-камера в восходящем режиме была предложена и описана Шталем в 1959 [1]. Практическому использованию S-камер посвящен ряд интересных статей, патентов и глав в монографиях [1-5], однако, к сожалению, в научно-технической литературе отсутствуют статьи и обзоры, посвященные систематическому исследованию S-камер и обоснованию основных параметров их конструкции

Поэтому представилось целесообразным, во-первых, обосновать оптимальную конструкцию S-камеры, во-вторых, провести сравнение основных характеристик хроматографического процесса разделения при его реализации в различных камерах (и прежде всего в N-камере).

S-камеры, как известно [1-3] обладают несомненными преимуществами перед N-камерами, поскольку при использовании S-камер нет необходимости в предварительном насыщения пластинки ТСХ парами элюента. Применение S-камер позволяет использовать меньший объем элюента, чем при использовании N-камеры.

В литературе описаны конструкции S-камер с различными значениями расстояния между адсорбционным слоем пластинки ТСХ и покровным стеклом S-камеры *d*, причем обычно это расстояние составляет 2-1,5 мм, только в одной работе [5] минимальное расстояние *d* составляло 1 мм.

В качестве объекта для разделения использовали стандартную смесь красителей (Camag), а в качестве ПФ применяли толуол. Разделение проводили на пластинках ПТСХ-АФ-УФ (Сорбфил) и Silica gel F_{254} (Merck, Germany).

Предложенная в данной работе конструкция S-камеры, в отличие от известной S-камеры, имеет минимальное (в 5 раз меньше используемого ранее) расстояние между адсорбционным слоем пластинки ТСХ и покровным стеклом S-камеры, составляющее 0,2 мм. Для обеспечения расположения покровного стекла над адсорбционным слоем пластинки ТСХ, по периметру стекла, за исключением основания, располагали капилляры из плавленого SiO_2 (внешний диаметр 0,2 мм). Новый простой вариант конструкции S-камеры обеспечивает более экспрессное разделение, по сравнению с ранее предложенными камерами, благодаря меньшему объему S-камеры, а также эффективность разделения в S-камере, заметно выше эффективности (~20%), в N-камере.

Литература

1. E.Stahl Dunnshichl-Chromatographie, Springer Verlag, Berlin, Gottingen, Heidelberg, 1962.
2. Geiss F. Fundamentals of Thin Layer Chromatography (Planar Chromatography). – Huethig: Heidelberg. 1987. – 482 p.
3. T.H.Dzido Modern TLC Chambers In Nyiredy Sz.Planar Chromatography. A Retrospective View For the Third Millenium, Budapest, Springler, 2001, p.68-87.
4. Златкис А., Кайзер Р. (Ред.) Высокоэффективная тонкослойная хроматография. Москва, Мир, 1979, 248 с.
5. F.Geiss, H.Schlitt Chromatographia, 1 (1968) 392-402.

AbsN_212

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОГО ВЫМОРАЖИВАНИЯ

Бехтерев В.Н.

НИЦ курортологии и реабилитации ФМБА России, г. Сочи, vic-bekhterev@yandex.ru

Пробоподготовка является одним из самых ответственных этапов в ходе анализа. Поиск новых методов извлечения и концентрирования органических соединений, особенно гидрофильных, из водных сред и в настоящее время актуален. Он обусловлен, прежде всего, необходимостью повышения эффективности выделения определяемого компонента, снижением термического и химического воздействия на исследуемый образец, оптимизацией анализа, улучшением экономических показателей и сокращением многостадийности.

Предложен и реализован новый подход, основанный на экстракции в условиях намеренного формирования границы раздела фаз непосредственно в исследуемом образце температурным воздействием на экстракционную систему [1, 2]. Он оказался весьма продуктивным в решении ряда конкретных аналитических задач: в контроле качества пищевых продуктов, фармакологических исследованиях, экологическом мониторинге. Способ экстракционного вымораживания [1] в ходе подготовки пробы позволяет с высокой эффективностью извлекать и концентрировать из объекта, как целевые вещества (например, степень однократного извлечения карбоновых кислот C_3 – C_6 из воды превышает 85%), так и удалять мешающие этапу физико-химического анализа компоненты. Первый вариант реализован в определении бензодиазепинов в моче с пределом обнаружения оксазепама 0,01 *мкг/мл*, феназепама 0,05 *мкг/мл*. Другой – использован в схемах анализа крови при экспресс–определении кофеина, предел обнаружения которого в сыворотке крови составляет 3,5 *мкг/мл*, и консервантов в жиросодержащей пищевой продукции с возможностью

определения сорбиновой и бензойной кислот на уровне 20 *мг/кг*. Совместное применение парофазной экстракции [2] и экстракционного вымораживания [1] позволяет определять одноосновные карбоновые кислоты C_2 – C_6 в природных водах на уровне ПДК с низкой погрешностью даже в случае коллоидных загрязнений. Для кислот C_4 – C_6 относительная погрешность измерений не превышает 11% (n = 5, P = 0,95). Кроме того, следует отметить, что уксусная и пропионовая кислоты традиционным методом газовой экстракции из воды не извлекаются.

Изученные закономерности и имеющийся экспериментальный материал позволяет рассчитывать на создание автоматических систем пробоподготовки на базе разработанных способов извлечения и концентрирования органических веществ.

Литература

1. Бехтерев В.Н. Патент РФ № 2303476 от 27.07.2007
2. Бехтерев В.Н., Кабина Е.А. Патент РФ № 2296716 от 10.04.2007

AbsN_102

НОВЫЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ, ВИТАМИНОВ И ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Бобрешова О.В.

Воронежский государственный университет, Воронеж, olga1@box.vsi.ru

Рассмотрены основные принципы организации нового потенциометрического сенсора, аналитическим сигналом которого является потенциал Доннана на границе ионообменный полимер/исследуемый раствор электролита (ПД-сенсор) [1]. Использование ПД-сенсора для определения различных ионных форм органических электролитов в индивидуальных и многокомпонентных растворах основано на реакциях ионного обмена и/ или протолитических реакциях на границе ионообменный полимер/ раствор электролита [2]. Чувствительность аналитического сигнала определяется ионной формой полимера, его сродством к определяемым ионам и возможностью протекания реакций протонирования/ депротонирования на границе ионообменник/ исследуемый раствор. В [3] показано, что чувствительность ПД-сенсора существенно увеличивается вследствие наномодификации поверхности перфторированного сульфокатионитового полимера, используемого для изготовления сенсора.

Показана возможность использования ПД-сенсора для количественного определения аминокислот, витаминов и лекарственных веществ в водных растворах. В качестве селективного разработанный сенсор использован для определения лизина в водных растворах с нейтральными аминокислотами [3, 4]. В качестве перекрестно чувствительного ПД-сенсор включен в массив мультисенсорных систем [5] для количественного анализа растворов лизина моногидрохлорида, тиамина хлорида, гидрохлоридов новокаина и лидокаина, содержащих хлориды калия и натрия. Ошибка определения электролитов в водных растворах не превышает 10%.

Следует отметить, что представленные принципы разработки потенциометрических мультисенсорных систем, включающих перекрестно чувствительные ПД-сенсоры и ИСЭ, могут быть использованы для количественного анализа различных многокомпонентных водных растворов электролитов. При анализе смешанных растворов органических электролитов следует использовать несколько ПД-сенсоров на основе ионообменников в различных ионных формах.

При этом предлагаемый подход позволяет разрабатывать мультисенсорные системы для количественного анализа многокомпонентных растворов электролитов, в отличие от большинства известных потенциометрических мультисенсорных систем, которые позволяют осуществлять полуколичественный анализ.

Автор выражает благодарность к.х.н. зав. лабораторией мембранных процессов ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург, Россия) Тимофееву Сергею Васильевичу за предоставление образцов перфторированных сульфокатионитовых полимеров.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-03-97505 р_центр_а.

Литература

1. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Агупова М.В., Тимофеев С.В. Пат. 2376591 РФ. № 2008130748; заявл. 24.07.08; опубл. 20.12.09; бюл. № 35, 6 с.
2. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Рыжкова Е.А. // Электрохимия. 2009. В. 45. № 11. С. 1333-1339.
3. Бобрешова О.В., Агупова М.В., Паршина А.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 9. С. 19-23.
4. Бобрешова О.В., Агупова М.В., Паршина А.В. // Журн. анал. хим.. 2009. Т. 64. № 6. С. 660-665.
5. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Тимофеев С.В., Полуместная К.А. Пат. 87260 РФ. № 2009115481; заявл. 23.04.2009, опубл. 27.09.2009; бюл. № 27, 2 с.

AbsN_263

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ МИКРОСЕНСОР НА ОСНОВЕ БЕРЛИНСКОЙ ЛАЗУРИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

Большаков И.А.[1], Выгодина Т.В.[2], Карякин А.А.[1]
[1]*МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,*
[2]*НИИ физико-химической биологии имени А.Н. Белозерского, Москва, ibolsh@gmail.com*

Определение пероксида водорода является важной аналитической задачей для клинической диагностики. По данным современных медицины и биологии H_2O_2 в силу своей относительной устойчивости в сравнении с другими метаболитами может выступать в роли маркера процессов воспаления в организме человека и животных. Обзор рынка сенсоров на пероксид водорода показывает, что существующие коммерческие решения ориентированы на использование в промышленном производстве и малопригодны для использования в клиническом анализе.

Данная работа посвящена разработке высокоэффективного амперометрического микросенсора, пригодного для определения пероксида водорода непосредственно в клеточных культурах и живых тканях и функционирующего по двухэлектродной схеме, чтобы упростить его имплантацию в живой организм. Внешний диаметр датчика с хлоридсеребряным электродом сравнения не превышает 1,2 мм.

В качестве чувствительного элемента в микросенсоре используется электрокатализатор восстановления пероксида водорода – берлинская лазурь, электрохимически осажденная на поверхность рабочего контакта и покрытая биосовместимыми полиэлектролитными мембранами.

Микросенсоры имеют рекордные аналитические характеристики в модельных растворах: линейный диапазон определяемых концентраций от 10 наномоль до 1 милимоля пероксида водорода в литре, коэффициент чувствительности в периодическом режиме составляет 1 $А·л·моль^{-1}·см^{-2}$, общее время отклика 20-30 секунд, погрешность измерения не более 10%.

Высокая стабильность микросенсоров позволила использовать их *in vitro* для детектирования разрушения пероксида, катализируемого цитохромоксидазой как митохондриального, так и бактериального происхождения. Скорость разложения пероксида водорода составила 170±20 $М^{-1}с^{-1}$ в случае фермента, выделенного из митохондрий сердца

быка, и 1200±50 $M^{-1}c^{-1}$ в случае цитохромоксидазы, выделенной из мембран несерной пурпурной бактерии *Rhodobacter sphaeroides*.

Микросенсоры испытаны также *in vivo*. Совместно с Центральным научно-исследовательским институтом туберкулеза РАМН проведены предварительные эксперименты по определению содержания пероксида водорода в тканях легких живых объектов (мышей, морских свинок). В ходе измерений было показано, что среда организма оказывает значительное мешающее влияние на процесс определения пероксида водорода в тканях. Исследования *in vivo* будут продолжены испытаниями в легких человека.

Авторы благодарят д.б.н., проф. Константинова А.А., д.м.н. Романова В.В., академика РАМН Чучалина А.Г. за возможность совместной научной работы, а также проект NK-22P-7 Федерального агентства по образованию и грант МНТЦ-3209 за финансовую поддержку.

AbsN_277

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АФЛАТОКСИНА B1 И МИКОФЕНОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ В СЫРЕ МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ИММУНОАНАЛИЗА

Бондаренко А.П., Еремин С.А.

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, bondarenko.alexandra@gmail.com

На сегодняшний день благородные плесневые грибы играют важную роль в пищевой промышленности. *Penicillium roqueforti* – один из таких грибов, применяемый для получения голубых мраморных сыров. Однако при неправильном хранении среди продуктов жизнедеятельности данного гриба могут появляться вредные вещества, такие как афлатоксины и микофенольная кислота. Афлатоксины – это микотоксины, производимые в основном грибами рода *Fusarium*. Один из их основных представителей – афлатоксин B1 – является потенциальным канцерогеном. Микофенольная кислота впервые была выделена из грибка Penicillium Brevicompactum. Изначально это соединение изучалось как антибиотик, в 70-х годах XX века было показано его иммуносупрессивное действие, однако микофенольная кислота не стала применяться как лекарственное средство вследствие выраженной гастроинтестинальной токсичности и возникновения оппортунистических инфекций. В связи с этим необходимо постоянно контролировать уровень данных веществ в сырах. Метод поляризационного флуоресцентного иммуноанализа (ПФИА) является одним из наиболее перспективных в данной области, поскольку обладает высокой специфичностью, чувствительностью, экспрессностью, относительно низкой стоимостью и простотой проведения анализа

ПФИА основан на высокоспецифическом взаимодействии между антигеном и антителом, а также на конкуренции между антигеном и трейсером за связывание с антителом.

В ходе разработки методики были синтезированы трейсеры для микофенольной кислоты и афлатоксина B1. В качестве флуоресцентной метки был использован этилендиаминтиокарбомил флуоресциина. Антитела, используемые в работе, были предоставлены коллегами из Кореи и Германии. Для каждой из систем был построен градуировочный график и посчитан предел обнаружения по формуле: $mP_{min}=mP_0–3SD$. Он составил:

- для афлатоксина B1 – 1,5 нг/мл
- для микофенольной кислоты – 37,7 нг/мл

При этом линейный диапазон определяемых концентраций составил:

- для афлатоксина B1: 2 – 10 нг/мл
- для микофенольной кислоты: 78 – 1350 нг/мл

Обе системы были проверены на предмет перекрестного реагирования между собой. Было выявлено, что каждая пара трейсер - антитело является высоко специфической к своему антигену, что позволяет нам количественно определять афлатоксин B1 и микофенольную кислоту в смеси.

AbsN_280

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИСТОЧНИКОМ СПЛОШНОГО СПЕКТРА

Борзенко А.Г., Синицын М.Ю.

МГУ, Химический факультет, г. Москва, borzenko@environment.chem.msu.ru

Роль инструментальных методов анализа, в частности спектральных методов, в настоящее время существенно возросла. Это связано со значительным ростом потребности в проведении анализов в различных областях деятельности человека, а также расширением круга анализируемых объектов. Для решения широкого круга аналитических задач успешно применяется метод атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС). Он обладает рядом преимуществ перед другими методами анализа, к числу которых можно отнести:

- высокую селективность и чувствительность (пределы обнаружения без предварительного концентрирования достигают 10^{-5}-10^{-7}% в зависимости от определяемого элемента и способа атомизации пробы);
- отсутствие заметных спектральных наложений резонансных линий различных элементов при атомно - абсорбционных измерениях;
- хорошие метрологические характеристики анализа в целом;
- достаточно простые требования, предъявляемые к системам ввода пробы в аналитическую зону;
- относительно менее жесткие требования к регистрирующей аппаратуре, чем, например, в случае измерения эмиссионных спектров;
- малые количества пробы, необходимые для проведения анализа.

Такие характеристики делают метод ААС незаменимым при рутинном элементном анализе. Этим методом определяют элементы, резонансные линии которых находятся в области от 190 до 900 нм (~70 элементов). В качестве источника излучения традиционно применяют источники линейчатого спектра (лампы с полым катодом, ЛПК), которые во многом и определяют селективность метода в целом.

Вместе с тем, данный вариант реализации метода имеет и ряд недостатков, главными из которых являются:

- невозможность проведения многоэлементного анализа;
- проблемы, связанные с учетом фонового поглощения и возможных наложений спектральных линий определяемых элементов для проб, имеющих сложный матричный состав.

Одним из путей устранения вышеперечисленных недостатков является переход к новой концепции проведения атомно-абсорбционных измерений, базирующейся на использовании источника со сплошным спектром. Такой способ реализован в линейке спектрометров ContrAA, выпускаемых фирмой Analytik Jena.

Настоящая работа посвящена сравнительному анализу возможностей атомно-абсорбционных определений, проведенных с использованием ламп с полым катодом и источника со сплошным спектром в сочетании с монохроматором высокого разрешения. На примерах определения примесного элементного состава различных объектов (алюминиевые сплавы, оловянная керамика, почвы) для каждого из подходов сделаны оценки пределов обнаружения и метрологических характеристик анализа. Продемонстрированы основные преимущества ААС с источником сплошного спектра и перспективы практического применения такого подхода.

AbsN_317

ПЛАНАРНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ БЕРЛИНСКОЙ ЛАЗУРИ, СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТОМ НИКЕЛЯ, ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И СОЗДАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

Борисова А.В., Карякин А.А.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, avborisova@list.ru

Пероксид водорода является важнейшим аналитом, определение которого востребовано в различных сферах жизни человека: от контроля окружающей среды до клинической диагностики. Внимание аналитической химии обращено к разработкам методов анализа, характеризующихся высокой доступностью и экспрессностью, именно поэтому возникает необходимость в новых подходах к изготовлению дешевых сенсорных структур.

Научная группа профессора Карякина А.А. [1] впервые продемонстрировала, что использование наноразмерных пленок электрохимически осажденной берлинской лазури (гексацианоферрата железа) позволяет создать самый высокоэффективный электрокатализатор восстановления пероксида водорода. Однако для решения некоторых аналитических задач, требующих длительного непрерывного мониторинга пероксида водорода, пленка берлинской лазури обладает недостаточно высокой механической и операционной стабильностью.

В настоящей работе представлен новый метод стабилизации покрытий берлинской лазури гексацианоферратом никеля. Метод основан на синтезе берлинской лазури и гексацианоферрата никеля непосредственно на электроде путем подбора таких условий синтеза, при которых реакция, за счет концентрирования реагентов, идет преимущественно на поверхности электрода [2].

Новый метод синтеза электрокатализатора позволяет исключить электрохимическую стадию и максимально упростить процедуру модификации электрода. Получаемый в таких условиях сенсор характеризуется быстрым откликом (менее 30 сек), диапазоном определяемых концентраций пероксида водорода в проточно-инжекционной системе 0,1 мкмоль/л - 1 ммоль/л и обладает существенно (на порядок) улучшенной стабильностью по сравнению с электродами, модифицированными нестабилизированной берлинской лазурью. Так, при непрерывном тестировании сенсоров в потоке 1 мМ пероксида водорода (для сравнения, концентрация пероксида водорода в крови порядка 1мкМ), сенсоры не инактивируется в течение 1 часа.

Такая высокая операционная стабильность сенсоров позволяет применять их в практических целях, как для лабораторного и клинического анализа пероксида водорода, так и для создания биологических сенсоров.

В рамках настоящей работы на основе разработанных электродов были созданы глюкозные биосенсоры, с помощью которых было поведено определение содержания глюкозы в цельной венозной крови, отобранной у профессиональных спортсменов до и после физической нагрузки. Полученные данные хорошо коррелируют с результатами определения глюкозы альтернативным методом – на коммерчески доступном приборе «Биосен».

Авторы благодарят гранты МНТЦ 3209, Госконтракт № 02.512.11.2326 за финансовую поддержку.

Литература

1. Karyakin A.A. *Encyclopedia of Sensors (Am. Sci. Publ.) 1,* 2006, 329.
2. Borisova A., Karyakina E., Cosnier S., Karyakin A. *Electroanalysis*, 2009, 21, 409.

AbsN_225

ВЫЯВЛЕНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ В ВОДАХ ЗАЩИТНЫХ «ОЗЁР» ХВОСТОХРАНИЛИЩ ТВМК, РЕКИ БАКСАН И ЕЕ ПРИТОКОВ МЕТОДОМ ИСП-МС

Бортников Н.С., Шаззо Ю.К., Гурбанов А.Г., Сычкова В.А., Докучаев А.Я., Газеев В.М., Лексин А.Б., Цуканова Л.Е.[1], Петренко Д.Б., Новикова Н.Г.

Учреждение Российской академии наук Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН), Москва, shazzo@igem.ru
[1]*Южный федеральный университет (ЮФУ), НИИ Физики, Ростов-на-Дону*

Инструментальные методы химического анализа широко используются в изучении экологических и геологических объектов. ИГЕМ РАН проводит комплексное исследование загрязнения материалом хвостохранилищ промышленных отходов Тырнаузского вольфрамово-молибденового комбината (ТВМК) прилегающих территорий. В настоящей работе методом ИСП-МС изучается миграция большого ряда элементов, содержащихся в захороненных отходах ТВМК, в воду защитных «озёр» и по водотокам бассейна реки Баксан (Рис.1) с использованием модифицированных в Лаборатории анализа минерального вещества ИГЕМ РАН методик ИСП-МС анализа.

Исследования проводились на масс-спектрометре серии X^{II} ICP-MS Thermo Scientific с использованием PerkinElmer Pure Plus Atomic Spectroscopy Standards N9300233, N9300235, ICP Quality Control standard QCS-21 и ICP-MS Tuning solution “F”.

Рис. 1 - Схема отбора проб воды для исследования.

В пробах воды 2008 г. выявлено превышение предельно допустимой концентрации (ПДК) в малом защитном озере суперхранилища № 1: As – в 65,5 раза; Mo - в 20 раз; Cd – в 3 раза; Sb -в 4,4 раза и W - в 40 раз; Hg – 870-1150 раз. В большом проточном озере содержание сурьмы – близко к ПДК.

Превышение ПДК в воде ручья, вытекающего из нижней части насыпной дамбы суперхранилища № 1 и впадающего в р. Баксан по: As – в 18 раз; Mo – в 92 раза; Cd – в 12 раз; Sb -в 1,6 раза; W - в 188 раз; Hg – в 5390 раз.

В воде ручьёв Малый Мукулан и Камык-су, протекающих через Мукуланский карьер Тырнаузского месторождения и через молибденовое месторождение Гитче-Тырнауз,

установлены превышения ПДК по следующим элементам: As – в 5,1-23 раза; Mo – в 8,3 раза; Cd – в 1,9раза; Sb – в 1,5-2,5 раза.

Химические и геохимические анализы исследованных проб подтверждают существование в материалах хвостохранилищ минеральных форм или соединений As, Mo, Cd, Sb, W, легко растворяющихся в воде и загрязняющих воду в р. Баксан. Установлено, что боковые притоки и мелкие водотоки, протекающие через разные по составу рудопроявления, карьеры, отвалы «пустой» породы или вытекающие из подземных горных выработок ТВМК, обогащаются легко растворимыми рудными элементами и при впадении в р. Баксан также загрязняют ее воды.

Важно отметить, что в воде р. Баксан, при ее выходе на предгорную равнину установлены повышенные содержания: Be – в 4,8 раза; Al – в 40 раз; Mn – в 12 раз; Fe – в 194 раза; Tl – в 2,3 раза; Pb – в 2 раза, W - в 1,3 раза.

AbsN_149

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИСТОЧНИКОВ РАЗЛИВА НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Е.С. Бродский, О.Л. Буткова, А.А. Шелепчиков, Д.Б. Фешин
[1]*Учреждение Российской академии наук Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н.Северцова РАН, г. Москва, efbr@mail.ru*
[2]*Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности» Российской академии сельскохозяйственных наук, РФ, г. Москва*

Рассмотрена методология идентификации нефтепродуктов в почве при их перемещении и выветривании с использованием наряду с индивидуальными соединениями-маркерами характеристик группового и структурно-группового состава.

Методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии изучено остаточное нефтяное загрязнение донных отложений на месте аварийного разлива мазута на промышленном предприятии. Уровень загрязнения почти во всех пробах, отобранных на достаточно протяженном участке, оказался очень высоким, однако нефтепродукты в изученных пробах подверглись значительному выветриванию, что нашло отражение в существенных различиях в масс-хроматограммах и изменении состава (уменьшение доли ароматических соединений, в первую очередь, алкилбензолов, уменьшение относительной доли алканов и моноциклоалканов и увеличение относительной доли полициклоалканов, увеличение относительной доли биомаркеров по отношению к сумме полициклоалканов с увеличением степени выветривания). При этом систематическое изменение вида масс-хроматограмм и состава НП в образцах показывают, что НП в них находятся на разных стадиях этого процесса. Отсутствие изменений состава НП в донных отложениях в течение года позволяет сделать вывод, что НП в изученных пробах попали в донные отложения задолго до этого разлива или же накапливались в ней систематически в течение многих лет. Выветривание НП происходит в основном путем испарения более легких компонентов и процессов биодеградации. Происходит также перераспределение относительных концентраций групп углеводородов, что может быть связано с битуминизацией НП.

AbsN_8

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА АНАЛИЗА ВЛАЖНОСТИ КАЛЬЯННОГО ТАБАКА

Булатникова Л.Н., Бузланова М.М., Урюпин А.Б., Кочетков К.А.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва, abur@ineos.ac.ru

Одной из важнейших характеристик табака и табачных изделий, влияющей на их технологические и потребительские свойства, является влажность. Наряду с микроволновым методом экспресс-анализа, применяемым в современной промышленности, метод определения содержания воды титрованием по Фишеру сохраняет свою актуальность и может, благодаря своей точности, выступать в качестве арбитражного. Особенно полезным он оказывается при наличии сложной матрицы, которой является кальянный табак (смесь мелассы, глицерина, 10-15% табака с добавкой ароматизаторов [1]), от степени влажности которого может зависеть содержание CO в табачном дыме, а значит и его поражающий эффект. Разработанный CORESTA [2] близкий подход [3] имеет существенный недостаток, заключающийся в использовании токсичного метанола для экстракции образца.

Таблица 1.

№ образца	$X_{ср} \pm \delta X$, %
1	8,3 ± 0,2
2	8,3 ± 0,6
3	8,5 ± 0,5
4	7,4 ± 0,3

Предлагаемый вариант кулонометрического титрования по Фишеру позволяет «экологизировать» анализ воды путем полного отказа от экстракции и использования представительной пробы кальянного табака. Удовлетворительные результаты (Таблица 1) нами получены с использованием, в качестве объектов анализа, разнообразных кальянных табаков зарубежного производства (Египет, Иордания, ОАЭ) наиболее популярных торговых марок: “Nakhla Tobacco Mint Flavour” (1), “Nakhla Tobacco Two Apples” (2), “Moassel Habana Two Apples” (3), “Habibi Melon Flavour” (4), содержание воды в которых составляло 7 – 9%. В то же время неоднородность проб курительного табака - трубочного (“Clan Aromatic”, “MacBaren Plum Cake”) и тонкорезаного (“Samson Halzware Shag”) с содержанием воды 1-5% пока не позволило добиться удовлетворительной воспроизводимости результатов.

Литература

1. А.Б.Урюпин, К.А.Кочетков «Химические аспекты потребления табака. 1. Ароматизированные композиции для кальяна и их превращения в процессе курения».Tobacco Ревю. 2009. №1 с.20-27.

2. Centre de Cooperation pour les Recherches Scientifiques relatives au Tabac

3. CORESTA Recommended Method N° 56 “Determination of water in tobacco and tobacco products by Karl Fischer method” (December 2002).

AbsN_107

ЦИКЛИЧЕСКОЕ ИНЖЕКЦИОННОЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ФОСФАТ-ИОНОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ В ВИДЕ ИОННОГО АССОЦИАТА МОЛИБДОФОСФАТА С АСТРАФЛОКСИНОМ

Булатов А.В., Вишникин А.Б., Ивасенко П.А., Москвин Л.Н., Субботина К.А.,

ФГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет», Химический факультет, г. Санкт-Петербург, metrolog@pobox.spbu.ru

Одной из важных задач экоаналитического контроля и экологического мониторинга природных водоемов является наблюдение за уровнем содержания в воде биогенных элементов, в том числе фосфора, который играет существенную роль в метаболизме растительных и животных организмов, населяющих водоемы. Учитывая, что определение фосфора в форме фосфат-ионов в природных водах относится к числу постоянно выполняемых массовых анализов, для реализации этой задачи предпочтительны автоматизированные методики с использованием принципов проточных методов анализа.

Разработана автоматизированная методика фотометрического определения фосфат-ионов в природных водах, основанная на образовании окрашенного ионного ассоциата восстановленной формы молибдофосфорного гетерополианиона с полиметиновым красителем – астрафлоксином. За счет выбора более чувствительной фотометрической реакции, по сравнению с широко известной реакцией образования интенсивно окрашенной восстановленной (синей) формы молибдофосфорного гетерополикомплекса, используемой в автоматизированных методиках фотометрического определения фосфора в природных водах в вариантах проточно-инжекционного и последовательного инжекционного анализа, достигнуто снижение предела обнаружения до 5 мкг Р/л при объеме пробы 0,3 мл.

Авторы выражают благодарность РФФИ (Грант 10-03-00007-а) за финансовую поддержку.

AbsN_283

МЕТОД СПЕКТРОМЕТРИИ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ И ЕГО АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ

И.А. Буряков

Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова, г. Сосновый Бор, Ленинградская область, BuryakovIA@gmail.com

Спектрометрия ионной подвижности и спектрометр ионной подвижности – метод и устройство, реализующее данный метод, для количественного и (или) качественного определения состава веществ, изучения физико-химических процессов и явлений по спектрам ионной подвижности этих веществ, представляющим собой условное отображение совокупности распределенных в пространстве и во времени пучков или пакетов ионов исследуемого вещества, разделенных по значениям их скорости дрейфа в газе под действием электрического поля. Функционирование спектрометра ионной подвижности основано на отборе и вводе пробы, содержащей смесь веществ, ионизации атомов или молекул смеси, разделении ионов по типам по их подвижности в газе при пониженном (до 0.1 торр) или атмосферном давлении, регистрации разделенных типов ионов.

Для образования ионов могут использоваться любые методы ионизации, функционирующие при давлении близком к атмосферному. Наибольшее распространение получили методы: химической ионизации при атмосферном давлении, фото- и поверхностной ионизации, ионизации распылением в электрическом поле (электроспрей), матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации.

Характеристикой, вследствие которой происходит разделение ионов по типам в газе в электрическом поле, является подвижность иона, равная отношению скорости дрейфа, V (м $с^{-1}$), возникающей под действием электрического поля, к величине напряженности этого поля, E ($Вм^{-1}$). Подвижность можно представить в виде произведения коэффициента подвижности в

малом поле $K(E \to 0) \equiv K(0)$ (м^2(Вс)$^{-1}$) и множителя, содержащего приращение подвижности, нормированное на коэффициент подвижности – функцию $\alpha(E/N)$:

$K = V/E = K(0)(1 + \alpha(E/N))$.

Разделение ионов по подвижности производят различными методами, в частности, методом бегущей волны, обертоновым, аспирационным или времяпролетным методами, а также методом спектрометрии приращения ионной подвижности.

По завершении процесса разделения ионы либо регистрируют с помощью электрометра, либо транспортируют в другое устройство, например, в масс-спектрометр или спектрометр ионной подвижности, в котором разделение производят по другой физической характеристике иона (т.е. тандем $K(0) - \alpha$ или $\alpha - K(0)$).

Спектрометры ионной подвижности применяют для обнаружения веществ, загрязняющий окружающую среду, взрывчатых, наркотических и отравляющих веществ, разделения ионов с близкими или равными отношениями массы к заряду, предразделения (перед масс-спектрометрическим анализом) сложных смесей биомолекул (протеинов, пептидов и т.п.).

AbsN_210

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ НОВЫХ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ПОЛИМЕРОВ И МАТЕРИАЛОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ИНЭОС РАН

А.Г. Буяновская, И.Г. Бараковская, Л.В. Гумилева, С.Л. Дзвонковский, Н.М. Кабаева, И.В. Каранди, В.С. Михайловская, Н.Н. Смирнова, Р.У. Таказова, Н.С. Чуранова.

Институт элементоорганических соединений им.А.Н.Несмеянова РАН, Москва,
analyst@ineos.ac.ru

Основной задачей лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН является выполнение серийных анализов на C, H, N, S, галогены, а также ряд металлов и неметаллов по стандартным аналитическим методикам. Научно-исследовательская работа лаборатории состоит в создании новых методик, необходимых для решения тех или иных проблем, возникающих в процессе выполнения серийных анализов.

На автоматическом CHNS-анализаторе Vario Microcube Elementar проведен анализ ряда образцов, представляющих проблемы при анализе классическими методами. Увеличение времени подачи кислорода и дальнейшее доокисление продуктов разложения при 1150ºС позволили определить C, H, N и S в кальциевой соли органической сульфокислоты и кобальтовой соли тиазолилдикарбоновой кислоты, в которых определение серы, а также металлов осложняется взаимным мешающим влиянием (образование термостойких и малорастворимых сульфатов кальция и кобальта). Проведен CHNS-анализ новых гетероциклических производных ферроцена, нового аддукта оксониевого производного карборана B_{12} с тиомочевиной и др. Показано мешающее влияние фтора на результаты автоматического CHN-анализа полифторированных β-дииминатов (>40% F) на анализаторе Carlo Erba 1106.

Проведено определение небольших содержаний Cl и S по Шёнигеру в сверхсшитом полистироле, присутствующих в виде $–CH_2Cl$ и $–SO_3Na$ - групп.

Наиболее универсальным методом анализа образцов сложного элементного состава является экспресс-гравиметрия. Выполнен элементный анализ серии новых соединений, являющихся продуктами взаимодействия дигидротриосмийдекакарбонила $H_2Os_3(CO)_{10}$ с триаллилборанами. Определение C, H, B и Os проводилось из одной навески по методике, включающей промежуточную стадию вымораживания летучего OsO_4 в ловушке при -80˚С в ходе сожжения пробы.

Проведен анализ нового Cu-карборана на основе нидо-5,6-$C_2B_8H_{12}$ различными методами. Исследовано мешающее влияние меди на спектрофотометрическое определение бора в виде комплекса с азометином H. Разработана методика определения бора, основанная на устранении влияния меди переведением ее в комплекс с трилоном B. Определение пяти

элементов из одной навески (C, H, B, P, Cu) проведено с высокой точностью по упрощенной методике, состоящей в сожжении образца на кварце с добавками PbO без использования платиновых лодочек. Содержание B, P, Cu рассчитывалось по зольному остатку сложного состава $16B_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 2CuO$.

Разработана методика определения лития в металлоорганосилоксанах методом атомно-эмиссионной спектрометрии в пламени ацетилен-воздух после разложения образца по Къельдалю без отделения осадка кремниевой кислоты. Установлены атомные соотношения Si:Na(Li):Cu в органометаллосилоксанах различного состава и строения.

Предложена методика определения низких концентраций серебра (~0,1 %), нанесенного в виде наночастиц на поверхность ультрадисперсного полиэтилена или силикагеля. Образец разлагали по Кьельдалю, серебро в минерализате определяли методом потенциометрического титрования раствором тетрафенилбората натрия.

AbsN_318

ХРОНОАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕГРАЛЬНОЙ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ

Варзакова Д.В.[1], Герасимова Е.Л.[1,2]

[1]*Уральский государственный экономический университет, Екатеринбург,* gerasimova@usue.ru

[2]*Институт медицинских клеточных технологий, Екатеринбург*

Свободнорадикальное окисление, с одной стороны, обеспечивает нормальные процессы метаболизма в живом организме, с другой - при нарушении нормального функционирования системы антиоксидантной защиты приводит к пероксидному окислению липидов, необратимым изменениям ДНК. Мониторинг антиоксидантного состояния необходим для выбора и своевременного применения терапии и, таким образом, уменьшения и предотвращения оксидантного стресса и необратимых изменений в организме.

Ранее был разработан метод оценки антиоксидантной активности (АОА), в котором источником информации служит сдвиг потенциала электрода в медиаторной системе $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$, наблюдающийся при введении антиоксидантов в раствор [1]. В настоящей работе предложен подход, основанный на использовании взаимодействия $K_3[Fe(CN)_6]$ с антиоксидантами и хронопотенциометрической регистрации тока окисления, возникающего в реакции $K_4[Fe(CN)_6]$. Этот ток служит источником информации об интегральной антиоксидантной активности. В качестве фона использован фосфатный буферный раствор (pH=7,2). Электродами служили screen-printed электроды платиновый или углеродсодержащий. Аналитический сигнал лучше выражен на первом из них. Исследованы антиоксидантные свойства модельных антиоксидантов: аскорбиновой кислоты, мочевой кислоты, цистеин, глутатион. На рис.1 приведены хроноамперограммы, описывающие окисление $K_4[Fe(CN)_6]$, возникшего в результате химической реакции аскорбиновой кислоты с $K_3[Fe(CN)_6]$. Исходный раствор $1\cdot10^{-4}$M $K_3[Fe(CN)_6]$ практически не дает сигнала, регистрируемый ток близок к нулю.

Зарегистрированы хорошо выраженные сигналы, линейно зависящие от концентрации аскорбиновой кислоты (R^2=0,98). Здесь же приведена хроноамперограмма, зарегистрированная при исследовании плазмы крови. Найденная АОА плазмы крови оказалась равной 0,90 мМ-экв, что соответствует величине, найденной потенциометрическим методом.

Рис. 1 *Хроноамперограмма (при потенциале 0,6В) окисления $K_4[Fe(CN)_6]$, полученного при взаимодействии $K_3[Fe(CN)_6]$ с аскорбиновой кислотой (концентрации: $2\cdot10^{-6}$, $5\cdot10^{-6}$, $1\cdot10^{-5}$M).*

Авторы выражают искреннюю благодарность проф. Х.З.Брайниной за внимание к работе и обсуждение её результатов.

Литература

1. Kh.Z. Brainina, L.V. Alyoshina, E.L. Gerasimova, Ya.E. Kazakov, A.V. Ivanova, Ya.B. Beykin, S.V. Belyaeva, T.I. Usatova, M.Ya. Khodos. Electroanalysis, V.21, №3-5, P. 618 – 624.

AbsN_80

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА АСМ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ПОСЛЕ ТОКО–ТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Васильева В.И., Зайченко Н.А., Григорчук О.В., Гречкина М.В.

Воронежский государственный университет, г.Воронеж, auctoritas2@yandex.ru

Объектами исследования были выбраны выпускаемые ОАО «Щекиноазот» (г. Щекино) гетерогенные катионообменные мембраны МК-40 и МК-41, анионообменные мембраны МА-40 и МА-41.

Исследование морфологии поверхности ионообменных мембран проводилось методом атомно–силовой микроскопии (АСМ) с использованием сканирующего зондового микроскопа корпорации NT-MDT модели Solver P47 Pro (Россия, г.Зеленоград) в полуконтактном режиме на сухих образцах. Определение амплитудных среднестатистических параметров шероховатости поверхности проводили с соответствии с международными стандартами (ISO 4287, ANSI B. 46.1). Обработку полученных АСМ–изображений для определения истинной и геометрической площадей, фрактальной размерности поверхности образцов мембран проводили с помощью программного обеспечения Gwyddion 2.11. Значения фактора шероховатости f_r были рассчитаны как отношение истинной площади к геометрической площади мембраны.

Поверхность гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 образца после кондиционирования имела величину шероховатости 1,3 мкм при среднем масштабе шероховатости R_a=332 нм (площадь сканирования 60×60 мкм^2). Поверхность мембраны относилась к броуновским со случайным распределением неровностей, величина фрактальной размерности, рассчитанная методом триангуляции, D_f =2,26. После токо-температурного воздействия максимальный перепад высот увеличился на 45%, а величина фрактальной размерности на 2% по сравнению с кондиционированным образцом и составили 3,8 мкм и 2,3 соответственно. Средний масштаб шероховатости R_a=445 нм, а величина шероховатости поверхности R_z=1,9 мкм. Максимум на гистограмме распределения по высотам для образца мембраны после кондиционирования находился в интервале 1,2-1,6 мкм, воздействие тока и повышенной температуры вызвало сдвиг максимума в крупномасштабную область 2,0-2,5 мкм.

Для анионообменной гетерогенной мембраны МА-40 после токотемпературного воздействия поверхность характеризовалась шероховатостью порядка 2,1 мкм при средней арифметической шероховатости R_a=500 нм для площади сканирования 60×60 мкм^2. Установлено, что рельефу поверхности свойственна значительная несимметричность плотности распределения значений высот, асимметрия распределения профиля имела положительное значение 0,1 нм, а величина эксцесса 0,1 нм. Максимум распределения высот сдвигался от (1,3-1,8) мкм для кондиционированного образца до (2,0-3,5) мкм. Величина фрактальной размерности D_f=2,33, что на 0,08 больше, чем для образца мембраны после кондиционирования. После токо–температурного воздействия наличие развитого рельефа поверхности мембраны привело к увеличению фактора шероховатости (f_r=1,12) в два раза по сравнению с образцом после кондиционирования.

Установлено, что в сухом состоянии гетерогенные ионообменные мембраны являются морфологически макронеоднородными поверхностями, но с незначительной микрошероховатостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 09.03.97567р_центр_а. АСМ–изображения получены в ЦКПНО ВГУ.

AbsN_81

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА МНОГОЧАСТОТНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ РАСТВОРОВ

Васильева В.И., Шапошник В.А., Малыхин М.Д., Жильцова А.В., Григорчук О.В., Акберова Э.М.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Zhiltsova-Ann@mail.ru

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.

Принципиальная схема интерферометрической установки типа Маха-Цендера состояла из монохроматического источника излучения, двух отражающих и двух разделяющих световой пучок полупрозрачных зеркал, расположенных в виде прямоугольника или параллелограмма, линз и экрана, на котором регистрировалась интерференционная картина. Полученные интерферограммы были представлены в виде отдельных фотографий и видеосюжетов. Интерференционные полосы являлись концентрационными профилями в масштабе, определяемом коэффициентами чувствительности. Особенностью разработанного метода было одновременное использование лазеров с различной длиной волны для локально-распределительного анализа растворов нескольких компонентов. Были применены перестраиваемый аргоновый лазер ЛГН-503 с длинами волн 457,9 и 514,5 нм, лазер непрерывного действия на парах кадмия с длиной волны 441,6 нм и гелий – неоновый лазер ЛГН-207В с длиной волны 632,8 нм.

При проведении локально – распределительного анализа многокомпонентных систем необходим подбор экспериментальных условий, для которых значения определителя градуировочной матрицы принимало наивысшие значения. Такая возможность была достигнута использованием монохроматических источников с существенно различающимися длинами волн. Чувствительность метода для веществ с нормальной дисперсией показателя преломления росла с увеличением спектрального интервала, на который отстояли друг от друга длины волн используемых источников света. Для смеси хлоридов натрия и кальция применение в качестве второго монохроматического источника лазера на парах кадмия с длиной волны 441,6 нм вместо аргонового лазера (λ=480,0 нм) повышало чувствительность способа определения в 2 раза.

Обоснован выбор аналитических систем: с увеличением показателя преломления вещества, частоты источника света и геометрических размеров области исследования возрастает чувствительность определения и уменьшается величина минимально определяемой концентрации. Линейная и поверхностная геометрические разрешающие способности метода составляли $(1\text{-}5)\cdot 10^{-6}$м и 10^4 - 10^5 соответственно.

Выявлен вклад систематических измерительных погрешностей, обусловленных рефракцией световых лучей на межфазной границе, неточной фокусировкой прибора, угловыми отклонениями и краевыми эффектами, выявлены пути взаимосогласования параметров проведения эксперимента для минимизации и устранения причин погрешностей. Оценка влияния случайных погрешностей показала, что относительное стандартное отклонение при измерении локальных концентраций находилось в интервале 0,03-0,12.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ, проект 09-03-97567- р_центр_ а.

AbsN_98

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ПРИРОДНЫХ СРЕД

Васильева[1] И.Е., Шабанова[1] Е.В., Пройдакова[1] О.А., Романов[1] В.А., Маркова[1] Ю.Н., Кербер[1] Е.В., Золотарев[2] К.В., Максимовская[2] В.В., Суслопаров[1] Д.А., Анчутина[1] Е.А., Зарубина[1] О.В., Клемято[3] Д.В., Копачевский[3] В.Д., Скрипкин[4] А.М.

[1]Учреждение Российской академии наук Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН, Иркутск, vasira@igc.irk.ru

[2]Учреждение Российской академии наук Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера Сибирского отделения РАН, Новосибирск

[3]Белорусско-японское совместное предприятие "СОЛАР ТИИ", Минск

[4]ГУ "НПО "ТАЙФУН", Обнинск

Впервые факт превышения в 2-2,5 раза межлабораторных дисперсий результатов определения всех компонентов горных пород по сравнению с внутрилабораторными был установлен при международном анализе гранита G-1 и диабаза W-1 в 1951 г. Примерно через 20 лет в Институте геохимии СО РАН были созданы первые в СССР стандартные образцы (СО) горных пород – СГ-1А, СГД-1А и СТ-1А (гранит, габбро и трапп), а позже – обширная коллекция СО природных и техногенных сред. В этой работе приняли участие тысячи аналитиков, потому что сегодня, как и прежде за отсутствием альтернативы аттестуемые характеристики СО основываются на среднем результате межлабораторного анализа и величине его дисперсии. Этот же подход используется для обоснования такого рода "констант" как геохимические кларки.

В настоящее время с целью повышения надёжности установления аттестованных характеристик СО требования к этапам разработки определены в международных и национальных нормативных документах (ISO Guides, ГОСТы). Однако проблем при разработке и использовании стандартных образцов не становится меньше. Они связаны с особенностями самого вещества, его изменениями во времени, со способами изучения этих особенностей и используемыми для этого методами анализа вещества.

Проведённые недавно повторные исследования материала СО, созданных 30-10 лет назад, показали существенные изменения: (i) гранулометрического состава материала; (ii) аттестованных характеристик нестабильных компонентов; (iii) аттестованных содержаний редких элементов.

За последние десятилетия существенно изменились приборная база, методы и методики анализа. Требования к представительной массе СО стали более жёсткими, так как увеличился список методов, использующих аналитическую навеску менее 0,1 г. Это привело к необходимости применять для оценки неоднородности материала СО, особенно с высоким содержанием органических веществ, самые разнообразные прямые и гибридные методы анализа, такие как РФА-СИ, ААА, АЭС. Хорошие перспективы имеют методы с лазерными атомизацией и возбуждением (LIBS, ЛИЭС).

Факт доминирования в общей дисперсии вклада межлабораторного фактора над временным и внутрилабораторным вкладами, по-прежнему, является общим для всех методов анализа. Устойчивость результатов (повторяемость и прослеживаемость) для различных методов анализа различна и зависит от способов градуирования, набора градуировочных образцов и т.д. Для выявления изменений, обусловленных действительно нестабильностью вещества СО, необходима организация системных наблюдений. В связи с этим актуальными исследовательскими задачами остаются: оптимизация схем проведения межлабораторных испытаний, сбора и обработки аттестационных результатов, сличения новых СО с ранее разработанными типами.

AbsN_103

О ПЕРСПЕКТИВАХ РАЗВИТИЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА

Васильева[1] И.Е., Шабанова[1] Е.В., Прокопчук[1] С.И., Лабусов[2,3] В.А., Гаранин[2] В.Г., Бусько[1] А.Е., Кунаев[1] А.Б., Борисов[2] А.В.

[1]*Учреждение Российской академии наук Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН, Иркутск, shev@igc.irk.ru*

[2]*ООО "ВМК-Оптоэлектроника", Новосибирск*

[3]*Учреждение Российской академии наук Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения РАН, Новосибирск*

Развитие методов анализа минерального сырья связано с повышением информативности и достоверности данных, как при определении валовых содержаний, так и при определении состава отдельных фаз или форм присутствия элементов. В настоящее время также установлено, что не только состав, но и размерность фаз определяет направление изменений и особенности массопереноса в природных и техногенных процессах. Существует несколько подходов к анализу состава фаз: после разделения фаз и без предварительного выделения фаз (in situ). Сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ на благородные металлы (БМ) является примером определения фазового состава in situ.

Теоретические основы и аппаратура метода были разработаны более 40 лет назад иркутскими спектроскопистами под руководством Я.Д. Райхбаума. Практическое применение сцинтилляционный анализ получил для оценки присутствия фаз размером 1-50 мкм, представленных частицами самородных металлов: золота, серебра и элементов платиновой группы, – или их минералов. При сцинтилляционном анализе регистрируется количество и интенсивность вспышек на длинах волн спектральных линий элементов, из которых состоит частица дисперсной пробы. По величине и форме аналитического сигнала делается заключение о размерах присутствующих частиц БМ, их составе и валовом содержании элементов. Пределы обнаружения сцинтилляционного анализа составляют: Au 0,01; Ag 0,01; Pd 0,0005; Pt 0,05 г/т, – и сопоставимы с экстракционно-атомно-абсорбционным анализом, но переведение проб в раствор и отделение БМ от макрокомпонентов пробы не требуется. Метода делает возможным прямое определение золота, серебра и платиновых металлов и оценку размеров их микродисперсных частиц в трудновскрываемых горных породах и рудах сложного состава. Однако результат анализа является полуколичественным. Экспрессность и высокая производительность анализа обеспечивают применение метода при геохимических поисках благороднометальных месторождений.

В настоящее время аппаратурное, теоретическое и методическое развитие сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа направлено на существенное улучшение метрологических характеристик результатов, повышение точности оценки размеров, формы и определения состава частиц:

1. Разработка многоканального анализатора МАЭС и обрабатывающего программного обеспечения для счёта вспышек и записи их аналитических сигналов с высоким временным разрешением (1-4 мс).

2. Уточнение модели расчёта числа частиц и содержания БМ при учёте формы аналитических сигналов (обработка записи интенсивности вспышки во времени) от сферических, плоских и игольчатых частиц БМ различных размеров и форм.

3. Создание наборов градуировочных образцов с синтетическими и природными частицами БМ различными по размерам, форме и содержаниям.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ, грант 08-05-05023_б

AbsN_7

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕРАЗДЕЛЕННЫХ СМЕСЕЙ: ПРОБЛЕМА НЕАДДИТИВНОСТИ

Вершинин В.И.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, г. Омск, vyvershinin@yandex.ru

Смеси органических соединений (лекарственные препараты, продукты лабораторного органического синтеза, нефтепродукты и др.) нередко требуется анализировать без разделения компонентов. Можно выделить 4 типовые химико-аналитические задачи, одну из которых решают в каждом конкретном случае: *а*) определение единичного компонента, *б*) раздельное определение ряда компонентов, *в*) определение суммарного содержания группы компонентов, *г*) раздельное определение нескольких разных групп. Все эти задачи можно решать спектрофотометрическим методом (УФ или ИК области спектра), используя подходящие алгоритмы обработки спектральных данных. В докладе охарактеризованы проблемы, возникающие при решении задач каждого типа, независимо от природы компонентов смеси. В случае аддитивного светопоглощения точные результаты анализа можно получить даже в тех случаях, когда спектры поглощения компонентов малоинформативны и полностью перекрываются.

Наиболее серьезной и малоизученной проблемой представляется неаддитивность светопоглощения, обычно связанная с взаимодействием компонентов пробы (в частности, из-за образования ассоциатов и других супрамолекулярных эффектов). В спектрофотометрическом анализе органических веществ небольшие, но статистически значимые отклонения от аддитивности (ОА) встречаются довольно часто. При решении задач *б*, *в* и *г* это приводит к систематическим погрешностям анализа, быстро возрастающим по мере увеличения ОА. В докладе будут кратко рассмотрены: возможные причины ОА; способы выявления ОА; связь величины ОА с составом смеси, спектральными характеристиками компонентов и длиной волны; влияние ОА на результаты анализа при использовании разных способов расчета концентраций, а также способы снижения соответствующих погрешностей. Влияние неаддитивности светопоглощения на результаты анализа лекарственных препаратов и поливитаминных смесей (при решении задач типа *б*) будет конкретизировано в стендовом докладе И.В.Власовой и соавторов. Сходные проблемы возникают при оценке суммарного содержания антиоксидантов в пищевых продуктах (см. стендовый доклад Т.Г.Цюпко и соавторов).

Наши исследования, как и работы других авторов, показывают, что для спектрофотометрического анализа смесей любого типа без их разделения наиболее пригоден алгоритм проекции на латентные структуры (PLS). Этот алгоритм мало чувствителен даже к большим отклонениям от аддитивности и может быть использован при решении задач любого типа, обеспечивая высокую точность результатов спектрофотометрического анализа. При достаточно большом объеме обучающей выборки погрешности одновременного определения компонентов в лекарственных препаратах, нефтепродуктах и других объектах не превышают 3% отн.

Серьезной проблемой при использовании алгоритма PLS в спектрофотометрическом анализе неаддитивных смесей является обоснованный выбор оптимального способа формирования обучающей выборки – такого, который бы обеспечил необходимую точность результатов анализа при минимальном объеме выборки. В этой области необходимы дальнейшие исследования. Другое перспективное направление исследований - измерение отклонений от аддитивности светопоглощения при варьировании состава модельных смесей. Подобные измерения могут стать важным способом изучения супрамолекулярных взаимодействий в растворах органических соединений.

AbsN_135

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И СЕНСОР НА ИХ ОСНОВЕ

Викулова[1] Е.В., Гальперин[2] Л.Г., Брайнина[1,3] Х.З., Стожко[1] Н.Ю.

1Уральский государственный экономический университет, Екатеринбург, sny@usue.ru
[2]Уральский государственный технический университет – УПИ, Екатеринбург
[3]Институт медицинских клеточных технологий, Екатеринбург

В результате микроскопических и электрохимических исследований выявлены характерные особенности электроокисления наночастиц золота разного размера, иммобилизованных на поверхности screen-printed электродов, и установлены закономерности влияния размера частиц на сенсорные свойства электродов. Экспериментальные данные указывают на возрастание электрохимической активности золотых частиц с уменьшением их размера. На анодных вольтамперограммах золота при переходе от макро- к наноструктурированной поверхности электрода наблюдается смещение потенциала максимального тока окисления золота в область менее положительных потенциалов. Присутствие на электроде смеси частиц разного размера приводит к формированию на вольтамперограммах раздвоенного сигнала, высота «плеч» которого зависит от массовой доли частиц разного размера. Процессы окисления каждой фракции частиц с поверхности электрода выражены достаточно четко и хорошо разделены по потенциалам. Полученные данные соответствуют развитым ранее теоретическим представлениям об электроокислении наночастиц металлов с поверхности индифферентного макроэлектрода [1], учитывающим энергетические отличия ансамблей наночастиц от микро- и макрочастиц. Используя предложенную математическую модель, расчетным путем получено семейство вольтамперограмм, описывающих электроокисление наночастиц золота с поверхности screen-printed электродов. Практическое совпадение экспериментальных и расчетных кривых подтверждает адекватность использованной математической модели и корректность проведенных расчетов, что позволяет использовать сигналы электроокисления наночастиц золота в качестве источника информации о размере частиц металла, а, следовательно, их электрохимической активности и энергетическом состоянии. Проведено сравнение аналитических характеристик screen-printed электродов, модифицированных золотыми наночастицами, и золото-пленочного электрода при вольтамперометрическом определении ртути (II), мышьяка (III) и селена (IV). Показано, что уменьшение размера частиц золота до нанометрового диапазона приводит к снижению предела обнаружения ртути (II) на 2 порядка (от 0.5 до 0.005 мкг/дм^3), мышьяка (III) на порядок (от 2.0 до 0.2 мкг/дм^3), и селена (IV) в 20 раз (от 2.0 до 0.1 мкг/дм^3). Отмечено, что электроды с наноструктурированной поверхностью по совокупности метрологических показателей превосходят золотые макроэлектроды. Например, при определении мышьяка (III) на электродах с наночастицами золота, относительное стандартное отклонение составляет 0.03 и мера правильности достигает 98 %, а для золото-пленочного электрода – 0.13 и 115 %, соответственно. Использование электродов с наночастицами золота позволяет снизить время концентрирования элементов. При определении 2 мкг/дм^3 ртути (II) на электроде с наночастицами время концентрирования составляет 10 с, а на макроэлектроде – 100 с.

Литература

1. Brainina Kh.Z., Galperin L.G., Galperin A.L. Mathematical modeling and numerical simulation of metal nanoparticles electrooxidation // J Solid State Electrochem. 2009. Online first.

AbsN_292

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИНЦИПА ЛИГАНДНОГО ОБМЕНА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

А.Н. Вилкова, Л.А. Карцова

Санкт-Петербургский Государственный Университет, kartsova@gmail.com

В лаборатории хроматографии СПбГУ накоплен опыт по использованию процессов комплексообразования, включая лигандный обмен, при элетрофоретическом определении биологически активных соединений в сложных матрицах природного происхождения, что позволяет обнаруживать не поглощающие в УФ-области аналиты и влиять на селективность разделения. Публикации о подобных подходах в условиях ТСХ практически отсутствуют, хотя создание экспрессных методик в целях медицинской диагностики и контроля качества фармацевтических препаратов и пищевых продуктов крайне актуально. В рамках данной работы рассмотрена перспективность подобного подхода в режиме высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ) с денситометрическим детектированием. В качестве модельных систем выбраны поглощающие и не поглощающие в УФ-области аналиты – аминокислоты, сахара, аскорбиновая кислота, что обусловлено их диагностической важностью и наличием в их молекулах функциональных амино-, карбокси- и вицинальных гидроксильных групп, способных к комплексообразованию с катионами металлов. К тому же именно эти соединения наиболее тщательно изучены нами методом лигандообменнного капиллярного электрофореза (ЛОКЭ). В качестве металлов-комплексообразователей исследованы ионы меди, кадмия, никеля и кобальта. Обсуждаются критерии выбора систем лигандного обмена в условиях ВЭТСХ.

Для не поглощающих в УФ-свете аминокислот лучшие результаты получены с использованием немодифицированного силикагеля и органических систем с добавкой ионов Cu^{2+}. Для сахаров оптимальным оказалось использование водных элюентов и микрокристаллической целлозы. В работе подробно рассмотрены факторы, влияющие на стабильность аскорбиновой кислоты в условиях анализа. Результаты, полученные методом видеоденситометрии, подтверждены независимо спектральными характеристиками исследуемых систем.

Работа выполнялась на аппаратуре для ТСХ с видеоденситометрическим детектированием (254 нм, 356 нм) (ООО «ИМИД», г. Краснодар).

AbsN_293

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ СВОЙСТВ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

А.Н. Вилкова, Л.А. Карцова, Н.А. Поликарпов, Ю.Н. Мартыч

Санкт-Петербургский Государственный Университет, kartsova@gmail.com

Сверхразветвленные полимеры и дендримеры имеют сходную с мицеллами внутреннюю и внешнюю топологию: гидрофобное ядро и гидрофильную «переферию». Фундаментальное их отличие от мицелл, состоит в том, что структура последних динамична, а дендримеров – статична (все терминальные группы ковалентно связаны с ядром). Поэтому, в отличии от мицелл, дендримеры стабильны в широком диапазоне экспериментальных условий, что было отмечено уже в первой работе по использованию полиамидоминовых дендримеров в мицеллярной электрокинетической хроматографии (МЭКХ) в качестве псевдостационарной фазы

Образование с аналитами комплексов типа «гость-хозяин», высокая термическая устойчивость, стабильная и независящая от внешней среды мицеллоподобная структура делают дендримерные полимеры перспективными для применения в хроматографии.

При этом, сравнив поведение одних и тех же аналитов в условиях мицелярной ВЭТСХ и с использованием сверхразветвленных полимеров хроматографии, позволяет сделать выводы и о свойствах самих сверхразветвленных полимеров.

На модельных системах (водорастворимые витамины, кортикостероиды, красители) проведена серия экспериментов методом ВЭТСХ с использованием водорастворимых сверхразветвленных полимеров полиэтилениминного ряда, модифицированных мальтозой, в качестве модификаторов подвижной и неподвижной фаз. Установленные закономерности сопоставлены с результатами по определению указанных аналитов методом мицеллярной высокоэффективной тонкослойной хроматографии (МВЭТСХ) с видеоденситометрическим детектированием.

Обсуждаются механизмы взаимодействия дендримеров с аналитами.

Работа выполнялась на аппаратуре для ТСХ с видеоденситометрическим детектированием (254 нм, 356 нм) (ООО «ИМИД», г. Краснодар).

AbsN_39

ЭЛЕКТРОРАСПЫЛИТЕЛЬНАЯ ФОТОИОНИЗАЦИЯ: НОВЫЙ МЕТОД ИОНИЗАЦИИ ДЛЯ ВЭЖХ/МСВР И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ДОПИНГОВОМ КОНТРОЛЕ

Вирюс Э.Д., Семенистая Е.Н., Родченков Г.М.

ФГУП “Антидопинговый Центр”, г.Москва, virus@dopingcontrol.ru

Высокая селективность и специфичность метода высокоэффективной жидкостной хроматографии/масс-спектрометрии высокого разрешения с орбитальной ионной ловушкой (ВЭЖХ/МСВРОЛ) способствовали активному внедрению метода в допинговый контроль [1]. Однако остается проблема, связанная с отсутствием универсального метода для эффективной и одновременной ионизации широкого круга допинговых препаратов различных классов и их метаболитов, что несколько препятствует дальнешему распространению метода ВЭЖХ/МСВРОЛ в антидопинговых лабораториях.

Нетрудно предположить, что только сочетание двух методов ионизации, способных в отдельности ионизировать соединения низкой и высокой полярности, позволит полнее охватить весь перечень допинговых соединений, определяемых методом ВЭЖХ/МСВРОЛ. Наиболее перспективным сочетанием, на наш взгляд, является комбинирование ионизации электрораспылением и фотоионизации при атмосферном давлении. Однако сочетание этих двух методов не является тривиальной задачей, так как электрораспылительная ионизация протекает в жидкой фазе, а фотоионизация при атмосферном давлении наиболее эффективно протекает в газовой фазе. Для решения этой проблемы мы использовали электрораспылительную ионизацию с нагреваемыми распыляющими газами для ускоренного перевода подвижной фазы в газообразное состояние.

Возможность эффективной ионизации с применением нового подхода была оценена на примере большого числа различных допинговых препаратов. Среди модельных соединений были анаболические стероиды, β-агонисты, вещества с антиэстрогенной активностью, β2-блокаторы, диуретики и кортикостероиды. В ходе исследований были оптимизированы условия определения и оценены пределы детектирования, количественно оценен эффект подавления ионизации матрицей. Полученные результаты были сравнены с ионизацией электрораспылением и фотоионизацией при атмосферном давлении при их раздельном применении. Предел детектирования для всех исследуемых веществ были лучше, чем 50 пг/мл. Важно отметить, что относительная эффективность ионизации для многих соединений при одновременной электрораспылительной ионизации и фотоионизации оказалась выше, чем при обычной фотоионизации при атмосферном давлении или ионизации электрораспылением.

Работа выполнена при финансовой поддержке Всемирного Антидопингового Агентства (ВАДА), Грант 09A11GR (2010)

Литература
1. Virus, E.D., Sobolevsky, T.G., Rodchenkov, G.M. Introduction of HPLC/Orbitrap mass spectrometry as screening method for doping control // J. Mass Spectrom. 2008: 43 (7), 949-957.

AbsN_114

ПРОБЛЕМЫ КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ ЛЕТУЧИХ ГАЛОГЕНИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДОПРОВОДНОЙ И СТОЧНЫХ ВОДАХ

Витенберг А.Г., Конопелько Л.А., Крылов А.И., Максакова И.Б.

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», Санкт-Петербург, vitenberg@mail.ru

В результате дезинфекции воды хлорированием конечными продуктами превращения природного гуминового материала являются летучие галогенированные углеводороды (ЛГУВ): хлороформ, четыреххлористый углерод, тетрахлорэтилен и др. Определение этих токсичных веществ в водопроводной воде является одной из наиболее актуальных задач санитарно-химического контроля питьевой воды.

Особенность хлорированной водопроводной воды состоит в том, что содержание в ней примесей ЛГУВ не остается постоянным, а возрастает даже в процессе нахождения воды в водопроводной системе, что свидетельствует о незавершенности и продолжении химических превращений гуминовых кислот после хлорирования воды. Поэтому можно считать, что водопроводная вода содержит галогенированные углеводороды в двух формах – свободной и связанной и со временем доля свободной формы возрастает за счет уменьшения связанной.

Существующие официальные (аттестованные) методики, включая ГОСТ, основанные на парофазном газохроматографическом анализе (всего 6) не учитывают такую особенность водопроводной воды и предусматривают определение только свободных ЛГУВ. В конечном итоге результат измерения – массовая концентрация ЛГУВ в воде – в значительной степени зависит от условий подготовки пробы к газохроматографическому анализу и способа дозирования ее в хроматографическую колонку. Различающиеся температура (от комнатной до 80°C) и время (10 – 60 мин.) установления фазового равновесия приводят к большому различию в соотношении долей связанных и свободных ЛГУВ в исследуемой пробе воды и, как следствие, расхождениям в результатах анализа в десятки и сотни процентов.

В докладе дается сравнительная оценка официальных методик, приводятся источники погрешностей, превышающих допустимые значения, и на основе такой информации определяются пути оптимизации всех стадий анализа для создания методик, обеспечивающих минимальные погрешности и достоверную информацию о содержании ЛГУВ в водопроводной и сточных водах.

Проблемы контроля содержания ЛГУВ в сточных водах во многом связаны не только с особенностями измерения их в водопроводной воде, но и с нормированием допустимых концентраций в водах различного назначения. В случаях, когда сточные воды формируются в основном из водопроводной воды, даже без дополнительного введения загрязняющих веществ возможны значительные превышения допустимых концентраций ЛГУВ в водах хозяйственно-бытового назначения. В основе такого казуса лежат нормы допустимого содержания галогенированных соединений в водопроводной, сточной и воде рыбохозяйственного назначения. Например, в Санкт-Петербурге региональный норматив допустимых концентраций хлороформа в сточных водах в 2 раза, а четыреххлористого углерода в 3 раза меньше, чем в питьевой водопроводной!

Многих проблем, связанных с отбором и подготовкой проб для определения в воде летучих галогенированных соединений, можно избежать и резко повысить достоверность анализа при использовании принципов и техники проточного парофазного анализа, тем более что его техническая база уже создана и апробирована. Но для широкого практического применения необходимо разработать методическую основу этого метода – аттестованную МВИ.

AbsN_348

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АМИНОГЛИКОЗИДНЫХ АНТИБИОТИКОВ С ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ/ЖИДКОСТЬ.

Владимирова Е.В., Дунаева А.А., Шипуло Е.В., Петрухин О.М.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, evladimirova@muctr.ru

Вольтамперометрия на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов (ГРДНРЭ) является перспективным методом изучения реакций, протекающих в двухфазных гетерогенных системах. Данный метод широко использовался для изучения реакций комплексообразования катион металла - нейтральный ионофор, протекающих на границе раздела жидкость/жидкость. Представляло интерес исследовать аналогичные реакции взаимодействия между гидрофильными аминогликозидными антибиотиками и макроциклическим лигандом дибензо-18-краун-6 (ДБ-18-К-6). Показано, что в результате такого взаимодействия образуется заряженный комплекс, гидрофобность которого выше, чем гидрофобность самого исследуемого антибиотика. В настоящей работе сделано предположение о стехиометрии образующегося комплекса, а также рассчитана его стандартная энергия переноса. Предложено использовать метод вольтамперометрии на ГРДНРЭ с использованием ДБ-18-К-6 в качестве метода определения антибиотиков аминогликозидного ряда в водных растворах.

AbsN_74

ФОРМИРОВАНИЕ ОБУЧАЮЩИХ ВЫБОРОК В СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ НЕАДДИТИВНЫХ СМЕСЕЙ

Власова И.В., Шелпакова А.С., Вершинин В.И.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, vlaso-iri@yandex.ru

Спектрофотометрический анализ неразделенных смесей в случае отклонений от аддитивности светопоглощения может давать неточные результаты даже при использовании мощных хемометрических алгоритмов, в частности, метода множественной линейной регрессии (МЛР) с непрямой градуировкой или метода проекции на латентные структуры (PLS). Нами установлено, что в обоих случаях точность анализа зависит от объема (m) обучающей выборки (ОВ). Это позволяет заранее подбирать минимальный объем ОВ, обеспечивающий требуемую точность анализа. Так, при использовании алгоритма PLS достаточно ограничиться $2n+1$ калибровочными смесями, где n – число аналитов. При фиксированном m на точность анализа влияет способ формирования ОВ, но соответствующих рекомендаций в литературе нет. Мы сопоставляли три способа: а) случайные наборы содержаний, б) значения, равномерно распределенные в области допустимых содержаний, в) заданное распределение содержаний с учетом номинального состава объектов анализа. В ходе экспериментов анализировали аддитивные и неаддитивные модельные смеси, содержащие от 2 до 7 аналитов (лекарственные вещества, витамины и др.) при соотношении масс вплоть до 1:20. Спектры поглощения водных растворов (на уровне 10^{-6}-10^{-4} М) снимали в УФ-области без введения реагентов. Отклонения от аддитивности были невелики (до 20%), но статистически достоверны.

Сопоставление данных, полученных при разных способах формирования ОВ и заданном значении m, позволило дать рекомендации по оптимальному составу смесей, которые зависят от числа определяемых компонентов. В анализе бинарных смесей лучшие результаты получаются при использовании варианта (б), а при увеличении числа аналитов лучшие результаты дает вариант (в). Метод МЛР целесообразнее применять для анализа смесей, содержащих 2-4 компонента, а метод PLS - для смесей более сложного состава. С учетом указанных рекомендаций разработан ряд экспрессных методик анализа лекарственных препаратов и поливитаминных добавок. Результаты анализа хорошо совпадают с данными

других методов (в частности, ВЭЖХ) и номинальным составом объектов. Сходимость результатов характеризуется значениями s_r порядка 0,03, относительная погрешность не превышает 5%.

AbsN_251

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ АЛЮМОКРЕМНИЕВЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ - КОАГУЛЯНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Волкова М.А.[1], Тверитинова Ю.Г.[1], Нечаева А.В.[1], Недугов А.Н.[2],Кайсин А.В.[2], Порошина Н.В.[2], Кудрявцев Н.П.[2].,

[1]*Пермский государственный университет, г. Пермь*, margo@psu.ru

[2]*ООО НПП «ТРИВЕКР», г. Пермь*

В результате повышения требований к снижению выбросов, загрязняющих водные ресурсы промышленными предприятиями, а также другими объектами, проблема очистки сточных вод, требует новых более эффективных и дешевых реагентов, позволяющих решить поставленные задачи. Среди реагентов, применяемых для коагуляционной очистки сточных вод, самыми востребованными являются неорганические коагулянты [1].

Нами разработана методика получения порошкообразного композиционного алюмокремниевого флокулянта-коагулянта (АКФК) (табл.1).

Таблица 1.

Показатели	АКФК
Внешний вид	Порошок белого или светло-серого цвета
Содержание алюминия в пересчете на оксид алюминия не менее %	6,0
Содержание кремния в пересчете на оксид кремния не менее %	6,5
pH 1% раствора	3,5 - 4,0

В работе исследована эффективность применения порошковых алюмокремниевых флокулянтов - коагулянтов для очистки сточных вод по таким показателям как мутность, цветность, содержание ионов железа, меди, хрома, ванадия, фосфатов-ионов, ХПК и нефтепродуктов, определены оптимальные дозы АКФК, необходимые для снижения данных показателей.

Применение АКФК при дозе 0,6-0,8 г/л показатели мутности и цветности достигают нормативного значения, (исходные содержания в пробе сточной воды составляли, соответственно,19 мг/л и 613 градусов).

Изучена зависимость степени очистки сточных вод от фосфат-ионов, железа(III), меди (II) с различным дозированием АКФК. Установлено, что в интервале 0,4-0,8 г/л флокулянта-коагулянта степень очистки составляет 90-98%. Величина ХПК (при этих же дозах АКФК) уменьшается на 65-78%. Исследования по снижению содержания в сточных водах ионов металлов с различной степенью окисления (например, хрома, ванадия и др.) показали возможность применения АКФК с эффективностью очистки на 60 - 90%.

Нами предложены различные варианты использования порошкового алюмокремниевого флокулянта - коагулянта. В зависимости от способа очистки сточных вод, возможно использование водного раствора с определенной концентрацией АКФК или в виде навески с необходимой концентрацией по оксиду алюминия на определенный объем очищаемой воды.

Литература
1. Гетманцев С.В., Нечаев И.А., Гандурина Л.В. Очистка производственных сточных вод коагулянтами и флокулянтами. Научное издание. Изд-во АСВ.-М.:2008. 272 с.

AbsN_121

ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗОНАНСНОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ В МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ

Володин В.С., Семенов В.Г., Панчук В.В.
Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет, Санкт-Петербург, Петродворец, volvs_83@mail.ru

Применение новых детектирующих систем во многих физических и физико-химических методах анализа с целью улучшения качества получаемого сигнала является важной задачей. Внедрение резонансного детектора в схему мессбауэровского спектрометра позволяет улучшить качество экспериментального спектра в увеличении разрешающей способности и повышении соотношения сигнал/шум. Последнее приводит к повышению чувствительности и снижению предела обнаружения, что позволяет улучшить количественную информацию, извлекаемую из мессбауэровских спектров. Для выявления преимущества резонансного детектирования по сравнению с традиционными способами детектирования (газоразрядным, сцинтилляционным и т.д.) в работе проводятся сравнение физико-математических моделей образования спектров.

Резонансное детектирование основано на том, что высококогерентное излучение от источника селективно поглощается в материале конвертора, приводя к образованию вторичного излучения, которое эффективно регистрируется детектором. Отношение сигнал/шум мессбауэровских спектров при традиционном детектировании, определяется фактором Лэмба-Мессбауэра источника излучения f_s, фоновым излучением и эффективностью детектирующего устройства. При резонансном детектировании сигнал/шум зависит незначительно от f_s и фонового излучения источника, а определяется характеристиками конвертора, за счет чего достигается увеличения соотношения сигнал/шум.

Преимущество применения резонансного детектирования перед газоразрядным продемонстрировано экспериментально на образцах нитропруссида натрия - $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ и железных фольг α-Fe. Полученные результаты показывают, что внедрение резонансного детектора в мессбауэровский спектрометр для наблюдения эффекта на ядрах ^{57}Fe, приводит к увеличению соотношения сигнал/шум (в ~2 раза) и увеличению разрешающей способности резонансных линий на 15-20%.

AbsN_137

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ БИОСЕНСОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С АНТИДЕПРЕССИВНЫМ ДЕЙСТВИЕМ

Волоцкая Д.А., Медянцева Э.П. , Валиева Э.Р., Кутлина Е.Б., Фаттахова А.Н.*, Будников Г.К.

Казанский государственный университет им. В.И.Ульянова-Ленина,
**Химический институт им.А.М.Бутлерова, г.Казань,* Elvina.Medyantseva@ksu.ru

В последнее время число людей, принимающих антидепрессанты (АД), во всем мире постоянно растет. АД отличаются между собой по фармакологическому действию и особенностям клинического применения. Отдельные лекарственные соединения проявляют антидепрессивное действие в качестве побочного эффекта. Подобные соединения используются и при лечении эпилепсии. Для разработка способов определения лекарственных препаратов био- и иммуносенсоры оказались эффективными средствами аналитического контроля, т.к. они позволяют избирательно определять активную часть лекарственного препарата при контроле качества фармацевтической промышленности, выявления фальсифицированной продукции, определения терапевтических доз в биологических жидкостях.

Предложены амперометрические биосенсоры на основе планарных платиновых электродов, в том числе и многоэлектродных систем (4 рабочих поверхности), графитовых электродов, полученных по screen-printed технологии, графитовых планарных электродов, модифицированных пленкой наноразмерной берлинской лазури, иммобилизованной моноаминооксидазы или соиммобилизованных антител (Ат) против АД и соответствующих ферментных меток для определения лекарственных соединений разного химического строения (би-, три- и тетрациклические соединения – флуоксетин, петилил, коаксил и сертралин, пиразидол, соединения нитрофуранового ряда – фурадонин, фурагин. фуразолидон).

Рассматриваемые соединения оказывают ингибирующее действие на иммобилизованную МАО, входящую в состав разработанных биосенсоров на фоне ацетатного буферного раствора с pH 5.5. При использовании дофамина, как одного из специфичных субстратов, процент ингибирования составляет при концентрации лекарственных соединений 1×10^{-5} моль/л 92.8±0.3, 44.6±0.4 и 25.4±0.3 % для петилила, фуразолидона и фурадонина соответственно. Линейная зависимость между величиной тока и концентрацией лекарственных соединений наблюдается, в основном, в интервале концентраций от 1×10^{-4} до $1\times10^{-7(-8)}$ моль/л. Биосенсоры на основе наноструктурированой берлинской лазури характеризуются более широким линейным концентрационным диапазоном и значениями нижней границы определяемых содержаний на уровне 0.6-2.0 наномолей.

Повысить селективность определений позволили иммуноферментные сенсоры с использованием холинэстеразы как метки. Значения констант связывания на уровне $Ka_1=n\times10^9$, $Ka_2=n\times10^7$ моль$^{-1}$ для Ат разного типа указывают на достаточно прочное связывание их с АД.

Показана возможность определения рассматриваемых АД в присутствии лекарственных соединений разного терапевтического действия, т.е. своеобразного «лекарственного коктейля» (противоспазматические - но-шпа, антигистаминные - лоратадин) с погрешностью не более 0.143 (s_r).

Полученные результаты позволяют определять лекарственные соединения с антидепрессивным действием как в биологических жидкостях (моча), так и как основное действующее вещество в лекарственных препаратах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-03-00749а).

AbsN_224

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В НАНОПОРОШКАХ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Волченкова В.А., Казенас Е. К., Андреева Н.А., Дегтярёва А.П., Дергунова Н.Н., Кряжков И.И., Овчинникова О.А., Пенкина Т.Н., Родионова С.К., Смирнова В.Б., Фомина А.А., Яшукова В.Н.

Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, kazenas@ultra.imet.ac.ru

Создание новых функциональных наноматериалов, требует постоянного качественного и количественного аналитического контроля. Цель настоящей работы – разработка методик определения примесей в нанопорошках молибдена, вольфрама и карбида вольфрама с использованием метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП).

Для исследования были взяты нанопорошки молибдена, вольфрама, карбида вольфрама, синтезированные плазмохимическим методом в ИМЕТ РАН. Разработаны методики растворения образцов Растворение образцов вольфрама и карбида вольфрама проводилось смесью концентрированных кислот HF и HNO_3. Для предотвращения выпадения в осадок солей вольфрама добавляли H_3PO_4. Молибденовые порошки растворяли в смеси HCl и HNO_3.

Исследования проводились на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой фирмы Жобен Ивон Хориба (Франция), модель “УЛЬТИМА 2”.

Были выбраны оптимальные аналитические длины волн, изучено влияние матричного состава проб и различных кислот на определение элементов.

Пределы обнаружения оценивались по формуле:

$LOD = k \cdot BEC \cdot RSD_0$,

где LOD – предел определения (limit of detection); k – коэффициент, принимается равным 3 для пределов обнаружения при 3σ; BEC – концентрация для уровня шума; RSD_0 – относительное стандартное отклонение для нулевого стандарта.

Строился калибровочный график по двум точкам 0 и 5 ppm. Калибровка использовалась для определения концентрации уровня шума BEC. Относительное стандартное отклонение RSD_0 определяется по результатам анализа нулевого стандарта в течение 5 минут. В качестве нулевого калибровочного раствора использовался стандартный раствор матричного элемента 1000 ppm. Второй калибровочный раствор готовился на фоне стандартного раствора матричного элемента 1000 ppm. Концентрации определяемых элементов (Al, As, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sn, Ti, V, Zn) 5 ppm.

В результате проведённых исследований были разработаны новые методики: растворения порошков тугоплавких металлов и определение в них примесей методом АЭС с ИСП без предварительного отделения основы. Это позволило экспрессно проводить анализ образцов нанопорошков и определять в них примеси начиная от 10^{-4}% с хорошими метрологическими характеристиками (S_r<0,05) из ограниченного количества материала.

AbsN_266

МОЛЕКУЛЯРНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ АМИНОГЛИКОЗИДНЫХ АНТИБИОТИКОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ – ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ИММУНОАНАЛИЗА И ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫХ ИММУНОСЕНСОРОВ

Воронежцева О.В., *Еремин С.А., Ермолаева Т.Н.

Липецкий государственный технический университет, Липецк, voronezkaya@mail.ru
**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва*

Аминогликозидные антибиотики широко применяются для профилактики и лечения инфекционных заболеваний, поэтому могут быть причиной загрязнения продуктов питания. Предельно допустимая концентрация лекарственных препаратов зависит от вида продукции (ПДК стрептомицина - 500 мкг/кг в мясе и печени, 1000 мкг/кг в почках, 200 мкг/л в молоке, 20 мкг/кг в меде (Германия), ПДК гентамицина и канамицина - 100 мкг/кг, неомицина - 500 мкг/кг). Еще более низкие значения ПДК установлены для детского питания.

Разработан комплекс методик определения канамицина, гентамицина, стрептомицина, неомицина методом поляризационного флуоресцентного иммуноанализа (ПФИА) и с помощью пьезокварцевых иммуносенсоров, усиленных золотыми наночастицами.

Синтезированы трейсеры к аминогликозидным антибиотикам, изучено влияние размера флуоресцентной молекулы, температуры и вязкости раствора на степень поляризации флуоресценции. Установлены константы аффинности ($K_{Аф}$) поликлональных и моноклональных антител к определяемым соединениям и трейсерам (K_T), оптимизированы рабочие концентрации трейсеров и антител, обеспечивающих максимальное значение аналитического сигнала (mP). Сопоставлены два варианта поляризационного флуоресцентного иммуноанализа - одностадийный и двухстадийный. Применение в одностадийном формате комплекса антитело-трейсер способствует повышению срока хранения иммунореагентов, однако, снижает производительность по сравнению с двухстадийным (30 мин и 7 мин). Предел обнаружения гентамицина, канамицина, стрептомицина в двухстадийном и одностадийном форматах составляет: 110, 80, 15 и 90, 70, 18 нг/мл, соответственно.

Изучены закономерности применения золотых наночастиц для повышения чувствительности определения и снижения предела обнаружения антибиотиков с применением пьезокварцевых иммуносенсоров. Оптимизированы условия формирования наноструктуированного рецепторного покрытия на основе гаптен-белковых конъюгатов, установлена рабочая концентрация специфичных антител, соответствующая 50 % связыванию антител с гаптен-белковым конъюгатом, рассчитаны константы скорости прямой и обратной реакции образования иммунокомплекса, константы аффинности, позволившие выбрать комплементарные пары иммунореагентов. Установлены оперативные характеристики проточно-инжекционного определения стрептомицина (pH и скорость раствора-носителя, природа, выбор и концентрация регенерирующего раствора). Продолжительность анализа не превышает 20 мин. Предел обнаружения стрептомицина составил - 0,6 нг/мл.

Предложены способы пробоподготовки пищевых продуктов. Разработанные методики на основе ПФИА и пьезокварцевых иммуносенсоров апробированы при анализе куриного мяса, молока, меда и яиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и администрации Липецкой области (грант № 09-03-97566_р_центр_а).

AbsN_43

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ПРЕЦИЗИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСТВОРАХ НА ДВУХКАНАЛЬНОМ АНАЛИЗАТОРЕ И СЕРИЙНОМ ПРИБОРЕ SCHIMADZU UV-3101 PC

С.Н. Воронина, С.А. Никитина, Т.Д. Гоголева, М.Г. Григорьева, Ю.И. Трифонов
ФГУП НПО "Радиевый институт им. В.Г.Хлопина", С.-Петербург,
lana-voronina@rambler.ru

Одним из путей повышения точности спектрофотометрического метода анализа является принцип внутренней стандартизации, в соответствии с которым измерение светопоглощения анализируемого раствора проводится практически одновременно на двух участках спектра, один из которых - аналитическая полоса определяемого элемента, второй – «прозрачное окно» с пропусканием света близким 100%. Полезным сигналом является отношение значений интенсивностей света в прозрачном окне и на аналитической полосе. В этом случаи нестабильность величин отношения в значительной степени закоррелированы, что позволяет резко снизить погрешность измерения.

В нашей лаборатории режим внутренней стандартизации был реализован на специально сконструированном двухканальном анализаторе, который затем был использован для определения концентраций многих элементов в растворах с относительной случайной погрешностью δ S равной 0.1 - 0.2%. Стабильность условий измерения, повторяемость (от 1 до 250 циклов на одно измерение, цикл за 1,8 с) использование аналитического метода двух стандартов – все это позволило снизить доверительный интервал при P=0.95 до 0.04%.

Метод был использован для определения массовой доли элементов как по собственному поглощению – [U(VI), Pu(VI), Nd(III), Rh(III)], так и по поглощению комплексов элементов с органическим реагентом арсеназо(III) - [Th(IV), U(VI), Pu(IV)], сульфонитрофенолом М – [Pd(II)], тиомочевиной – [Ru(III)]. Диапазон прецизионного определения концентраций элементов расширен от 10 мг/г до 0.25 мкг/г.

Метод был применен в задачах анализа чистых растворов Pu при приготовлении и аттестации стандартных образцов различных изотопов плутония и их смесей, таких как Pu^{239}/Pu^{240}, Pu^{242} ГСО 8568-2004, металлический плутоний ГСО 8567-2004, изотопных меток Pu^{244}, Pu^{240}, Pu^{242}, приготовленных для сети аналитических лабораторий МАГАТЭ для целей гарантий, при создании нескольких партий образцов метки U^{233} для масс-спектрометрического метода с изотопным разбавлением. Полная погрешность определения массовой доли Pu^{242} при P=0.95 составила 0.082%, для U^{233} – 0.073%. В настоящее время ведется работа по расширению круга элементов, которые могут быть определены в чистых растворах с относительной погрешностью <0.2% на анализаторе.

Вариант метода внутренней стандартизации был осуществлен в форме многократного сканирования спектров в выбранном диапазоне длин волн на серийном приборе Schimadzu UV-3101 PC, измерения велись по программе «Photometric» в режиме повторяемости (от 1 до 600) при двух длинах волн,W_1 и W_2. В этом случаи измерение растворов U(VI) в азотнокислом растворе по методу двух стандартов позволяет определить концентрацию урана с относительной погрешностью δ S=0.012%, концентрация Ru(III) с δ S=0.025%, случайная составляющая погрешность становится исчезающе малой величиной.

Использование принципа внутренней стандартизации с помощью спектроанализатора или серийных приборов в сочетании с методом двух стандартов позволяет включить спектрофотометрический метод в группу прецизионных методов, таких как гравиметрический, потенциометрический, кулонометрический.

AbsN_275

О РОЛИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ ПРИРОДНЫХ СРЕД

Воронич С.С., Хлопаев А.Г., Шадская Ю.С., Иванова Е.И.

Аналитическая лаборатория ГУП «Государственный природоохранный центр», г.Москва, s-v80@mail.ru

Бурное развитие промышленности и увеличение числа автотранспорта в крупных городах неизбежно приводят к загрязнению воздуха, воды, почвы и, как следствие, к ухудшению условий проживания населения. В связи с этим ежегодно увеличивается значимость Аналитических лабораторий (центров) главной деятельностью которых является контроль и регулирование количества поступающих загрязняющих веществ в объекты окружающей природной среды с использованием современных физико-химических (инструментальных) методов количественного анализа.

В докладе рассмотрены основные физико-химические методы КХА. Это спектральные и оптические методы (фотоколориметрия, спектрофотометрия, турбидиметрия и др.); хроматографические методы; электрохимические методы, а также масс-спектрометия; метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР); метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР); радиометрические методы и др.

Важную роль в получении информации о загрязнениях также играют передвижные (мобильные) средства контроля, обеспечивающие получение экологической информации в режиме реального времени практически в любой точке города. В докладе дана характеристика выпускаемых в настоящее время передвижным лабораториям, оценены их возможности с учетом аппаратурного оснащения, включающего средства отбора проб и приборы экспресс-анализа загрязнений объектов городской среды.

Значительное внимание уделено передвижной лаборатории контроля промышленных выбросов фирмы «Kema» (Нидерланды), используемой в настоящее время специалистами ГУП «Государственный природоохранный центр». С помощью нее впервые в России были получены экспериментальные данные по выбросам газообразных загрязнений, взвешенных веществ (пыли, летучей золы, сажевого аэрозоля), тяжелых металлов, ПАУ, диоксинов в отходящих дымовых газах крупных промышленных предприятий (ТЭЦ, мусоросжигательные и металлургические заводы и др.), расположенных в различных округах города Москвы. Эти данные позволили оценить уровень и масштабы загрязнения приземного слоя атмосферы на значительных расстояниях от вышеуказанных источников выбросов – на территории ближайших жилых массивов, зон отдыха и т.п.

В докладе также обсуждаются пути дальнейшего развития аппаратурно-методической базы Аналитических центров как в плане расширения возможностей определения более широкого круга загрязнений, так и с целью контроля физико-технических параметров и характеристик техногенных источников городской среды (шума, радиации, электромагнитных излучений и др.).

AbsN_197

БЕЗРЕАГЕНТНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ГЛЮКОЗНЫЕ БИОСЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ФЕРМЕНТ-СОДЕРЖАЩИХ МЕМБРАН С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ АЗИНАМИ

Вохмянина Д.В., Чуланова Т.О., Карякин А.А.

Кафедра аналитической химии, Химический факультет, Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, Москва, vokhmyanina@gmail.com

Сахарный диабет является тяжелым заболеванием, которым страдает не менее 10% населения Земли. Общепризнанным является тот факт, что самостоятельное измерение глюкозы является ключевым аспектом в контроле диабета [1].

Большинство производимых тест-систем основано на электрохимических биосенсорах с иммобилизованной глюкозооксидазой. Ранее в нашей лаборатории разработан биосенсор первого поколения [2], обладающий рекордными характеристиками. Но с точки зрения создания персональных глюкометров, у биосенсоров первого поколения имеются недостатки. Поскольку ферменты способны инактивироваться при длительном хранении, необходимо нивелировать влияние их активности на отклик персональных тестов. Одним из путей для этого является проведение анализа в кулонометрическом режиме. Для биосенсоров первого поколения такой подход непригоден, поскольку концентрация кислорода в крови на порядок меньше концентрации глюкозы. Обойти данное препятствие позволяют биосенсоры второго поколения, в которых для сопряжения электродной и ферментативной реакций используют диффузионно подвижные переносчики электронов, или *медиаторы*. В случае глюкозооксидазы, медиаторы успешно конкурируют с кислородом – природным акцептором электронов – и окисляют активный центр фермента в комплексе с глюкозой. Восстановленный медиатор диффундирует к поверхности электрода, где подвергается окислению и, таким образом, регенерируется.

Хиноидные красители являются перспективными медиаторами для создания биосенсоров на основе глюкозооксидазы, что связано с высокими константами скорости реакции для данных соединений [3]. Кроме того, осуществляя иммобилизацию азинов в мембраны полиэлектролитов представляется возможным создание безреагентных биосенсоров.

В ходе работы исследованы бимолекулярные константы скорости реакции для ряда азиновых красителей. Наиболее оптимальные медиаторы для создания глюкозного биосенсора второго поколения: Мелдола голубая > Метиленовый зеленый ≈ Тионин > Толуидиновый голубой > Азур А > Метиленовый голубой. Получены мембраны с иммобилизованным азином, обладающие высокой стабильностью и электроактивностью в нейтральных водных растворах. Показана возможность создания безреагентных биосенсоров второго поколения на основе фермента – глюкозооксидазы и медиатора – азина, включенных в мембрану полиэлектролита.

Авторы благодарят Федеральное агентство РФ по науке и инновациям (ГК № №2.512.11.2326,) и Федеральное агентство РФ по образованию (ГК №П 959) за финансовую поддержку работы.

Литература

1. American Diabetes Association *Diab. Care* (1994) **17**, 81.
2. A.A. Karyakin, E.A. Kotel’nikova, L.V. Lukachova, E.E. Karyakina, J. Wang. *Anal. Chem.* (2002) **74**, 1597.
3. A.A. Karyakin, E.E. Karyakina, H.-L. Schmidt. *Electroanalysis* (1999) **11,** 149.

AbsN_79

ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА (I) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИТИЗОНА, ИММОБИЛИЗОВАННОГО В ПОЛИМЕТАКРИЛАТНУЮ МАТРИЦУ

Гавриленко Н. А., Саранчина Н. В.

Томский государственный университет, Томск, gavrilenko@mail.tsu.ru

Содержание серебра в объектах окружающей среды возрастает с увеличением использования соединений серебра и серебросодержащих препаратов в промышленности и в медицине. Существуют сведения о возможности образования при взаимодействии серебра с селеном, медью, витаминами Е и B_{12} потенциально токсичных продуктов. Поэтому, задача простого и селективного определения низких концентраций серебра в разнообразных объектах актуальна. Для определения серебра широко используют спектрофотометрические методы. Одним из наиболее чувствительных органических реагентов, используемых при экстракционно-фотометрическом определении малых количеств серебра, является дитизон (Dz). Иммобилизация Dz в прозрачную полимерную матрицу позволит концентрировать серебро и определять его в твердой фазе методами спектрофотометрии с использованием стандартного оборудования. В отличие от экстракционного фотометрического определения, твердофазная спектроскопия не требует использования токсичных растворителей. Кроме того, полимерная матрица с иммобилизованным реагентом может быть использована в качестве готовой аналитической формы для визуально-тестового определения или распознающего элемента для оптических сенсоров. Цель настоящей работы состояла в разработке твердофазно-спектрофотометрического метода определения серебра с использованием Dz, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу (ПММ-Dz).

Иммобилизацию Dz в ПММ проводили его сорбцией из водно-щелочного раствора в течение 1 минуты. ПММ-Dz извлекает Ag(I) с образованием кето-комплекса AgDz из растворов с pH 3 и енольного комплекса Ag_2Dz из растворов с pH 4-12. Максимальная сорбция Ag(I) наблюдается при pH 5-12. В качестве определяемой формы выбран енольный комплекс Ag_2Dz, окрашенный в красно-фиолетовый цвет, с максимумом поглощения при 520 нм. Диапазон определяемых содержаний составляет 0,05–0,80 мг/л с пределом обнаружения 0,04 мг/л и 0,02–0,20 мг/л с пределом обнаружения 0,01 мг/л при контакте ПММ-Dz матрицы с раствором Ag(I) с pH 10 в течение 10 мин и 30 мин соответственно. Исследовано мешающее влияние катионов Ni(II), Zn(II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Cd(II), Hg(II), Bi(III), Pb(II) и анионов NO_3^-, PO_4^{3-}, Cl^-, SO_4^{2-}. Определению Ag(I) мешают Co(II), Zn(II) и хлориды. Для устранения мешающего влияния Co(II) необходимо его предварительное отделение. Мешающее влияние Zn(II) и хлоридов можно устранить введением в раствор Ag(I) щавелевой кислоты и Hg(II) соответственно. Введение Hg(II) позволяет маскировать хлориды в 1000 кратном количестве. Однако оптимальная концентрация добавки Hg(II) для маскирования хлоридов зависит от их концентрации в анализируемой пробе, поэтому необходимо иметь предварительные сведения об их содержании в анализируемом объекте.

Твердофазно-спектрофотометрический метод определения Ag(I) с использованием ПММ-Dz был апробирован при анализе минеральной воды и медицинских препаратов «Протаргол» и «Аргосульфан». Методика выполнения измерений массовой концентрации серебра в пробах питьевых и минеральных вод твердофазно-спектрофотометрическим методом прошла аттестацию в ФГУП Уральский НИИ метрологии (свидетельство № 224.01.03.107/2009).

AbsN_78

ОПТИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЫ

Гавриленко Н. А., Саранчина Н. В., Суханов А.В.

Томский государственный университет, Томск, gavrilenko@mail.tsu.ru

Оптические чувствительные элементы обеспечивают молекулярное или ионное распознавание аналитического объекта путем изменения оптических свойств чувствительного элемента в зависимости от аналита. Они могут быть использованы в качестве готовой аналитической формы для твердофазно-спектрофотометрического и визуально-тестового определения или распознающего элемента для оптических сенсоров. Оптическим сигналом может быть поглощение, испускание, отражение света чувствительным элементом. При этом следует отметить, что метод молекулярной спектроскопии, основанный на измерении поглощения света, является наиболее часто используемым методом в аналитических лабораториях из-за его высокой способности адаптации к широкому кругу аналитических проблем. При разработке оптических элементов, работающих на измерении светопоглощения, в качестве матриц для иммобилизации реагентов используют различные прозрачные полимеры. Особый интерес представляют матрицы, изготовленные из полиметилметакрилата. Оптические свойства полиметакрилата хорошо сочетаются с его технологичными свойствами, что способствует получению из него оптически прозрачных тонких пластин с высоким пропусканием. В связи с этим целью данного исследования является создание новых прозрачных оптических элементов на основе полиметакрилатной матрицы (ПММ).

ПММ получали радикальной блочной полимеризацией метакриловых мономеров в виде прозрачной пластины толщиной 0,05 см, из которой вырезали образцы размером 0,5×0,7 см. Иммобилизацию аналитических реагентов осуществляли в статическом режиме. ПММ выдерживали в водных, водно-органических или органических растворах реагентов. Время иммобилизации реагентов составляет от 30 секунд до 15 минут. В результате исследования комплексообразовательных, окислительно-восстановительных и обменных реакций, протекающих в полиметакрилатной матрице, показано, что полиметакрилатная матрица не влияет на оптические и химико-аналитические свойства реагентов. На основании проведенных исследований были разработаны твердофазно-спектрофотометрические методики определения элементов с использованием полиметакрилатной матрицы. В Таблице 1 приведены их метрологические характеристики.

Разработанные чувствительные оптические элементы были апробированы для определения железа (II,III) в минеральной воде, Cu (II) и Ag (I) в питьевой воде и фармацевтических препаратах, аскорбиновой кислоты в апельсиновых соках и экстрактах различных растений, хлоридов в минеральной воде, фторидов в зубной пасте и показали удовлетворительные результаты.

Таблица 1

Определяемое вещество	Реагент	Время контакта, мин	ДОС, мг/л	ПО, мг/л
Cu (II)	диэтилдитиокарбамат свинца	30	0,05-1,0	0,015
Ag (I)	дитизон	10	0,05-0,80	0,04
Fe (II, III)	2,2’-дипиридил	5	0,2-5,0	0,12
	1,10-фенантролин	5	0,2-5,0	0,17
Аскорбиновая кислота	дихлорфенолиндофенол	15	10-100	5
Хлориды	комплекс Hg (II) с дифенилкарбазоном	10	50-1800	20
Фториды	комплекс Zr (IV) с ализариновым красным	10	0,2-5,0	0,2

AbsN_309

ЛАЗЕРНЫЙ ВРЕМЯПРОЛЕТНЫЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗООБРАЗУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ

Ганеев А.А.[1], Ковалев И.Д.[2], Сысоев А.А.[3]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, ganeevaa@lumex.ru*

[2]*Институт химии высокочистых веществ РАН, Н.Новгород, ikovalev@ihps.nnov.ru*

[3]*Московский государственный инженерно-физический институт, Москва, sysoev@mephi.ru*

Определение газообразующих примесей (H,C,N,O,S) в твердых веществах относится к наиболее сложным задачам аналитической химии. В тоже время содержание газообразующих примесей в значительной степени определяет свойства твердых веществ и материалов, а для высокочистых веществ, по данным Постоянно действующей выставки-коллекции веществ особой чистоты при Президиуме РАН, в подавляемом числе случаев определяет их суммарную чистоту и свойства.

Для решения этой задачи разработана конструкция лазерного времяпролетного масс-спектрометра нового поколения. В основу его принципа действия и конструкции положены последние отечественные разработки, реализованные в тандемном лазерном масс-рефлектроне [1], лазерном времяпролетном масс-спектрометре «ЛАМАС-10М» [2] и времяпролетном масс-спектрометре с импульсным тлеющим разрядом «Люмас-30» [3].

В основе лазерного источника ионов лежит сдвоенный лазер SpitLight300, осуществляющий предварительную очистку поверхности и последующий отбор аналитического сигнала. Энергия импульсов на длине волны 1,064 мкм составляет 300 мДж, длительность - 7 нс при регулируемой задержке между ними 10-1000 мкс обеспечивают эффективную очистку поверхности от адсорбированных газов и ионизацию испаренного вещества. Оригинальная ионная оптика осуществляет разрыв лазерной плазмы на малом расстоянии от поверхности образца и формирование ионного пучка, максимально соответствующего составу твердой пробы.

Масс-анализатор с аксиально-симметричным электрическим полем и спиральной траекторией движения ионов представляет собой усовершенствованную модель цилиндрического конденсатора с коррекцией краевых полей на торцах и плоскими конденсаторами на входе и выходе анализатора. Главным достоинством аксиально-симметричного анализатора является отсутствие сеток на пути прохождения ионов, что в сумме значительно повышает коэффициент его трансмиссии.

Детектирующая система на основе ВЭУ и последующее программное обеспечение обеспечивают динамический диапазон до 9-и порядков величины.

Оценка аналитических возможностей масс-спектрометра показывает, что при разрешающей способности 1000-1500 возможно реализовать предел обнаружения на уровне 10-7 мас. %. В обычном режиме работы (без сдвоенного импульса) возможно определение и остальных примесей от Li до U на уровне n(10^{-6} – 10^{-7}) мас. %. в любых классах твердых веществ (проводники, полупроводники, диэлектрики, порошки).

Литература

1. И.Д.Ковалев, К.Н.Малышев, П.А.Шмонин. ЖАХ, 1998, Т.53, №1, с.38.
2. Сысоев А.А., Потешин С.С. Адамов А.Ю. Мартынова И.В. Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2001, Т.67, №5, с.16.
3. А.А.Ганеев, М.А.Кузьменков, С.В.Потапов, А.И.Дробышев, М.В.Воронов. Масс-спектрометрия, 2005, Т.2, С.297-304.

AbsN_319

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТ НА ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫМИ ПЛЕНКАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Гедмина А.В., Челнокова И.А., Шайдарова Л.Г., Будников Г.К.

Химический институт им. А.М. Бутлерова КГУ, Казань, Anna.Gedmina@ksu.ru

Определение серосодержащих аминокислот и их производных в биологических средах является важной задачей клинической медицины, поскольку изменение содержания их приводит к нарушению обменных процессов в организме человека и развитию нервных заболеваний.

Для определения серососодержащих аминокислот широко используют электрохимические методы, в том числе и вольтамперометрию. Вольтамперометрия с химически модифицированными электродами (ХМЭ) с включенными редокс-медиаторами позволяет повысить чувствительность и селективность определения органических соединений. Один из способов создания ХМЭ состоит в нанесении на поверхности электрода композитной пленки из различных органических и неорганических полимерных материалов.

Сопоставлены электрокаталитические свойства органических полимерных пленок из тетрасульфонатных металлофталоцианинов (poly-NiTsPc и poly-CoTsPc), а также неорганических полимерных пленок из гексацианорутената рутения (RuO-RuCN) или гексацианорутената осмия (OsO-RuCN), нанесенных на графитовую подложку, при электроокислении цистина, цистеина и метионина.

Выбор пары медиатор-субстрат зависит о природы медиатора, субстрата и условий регистрации каталитического отклика ХМЭ. Электрокаталитическое окисление цистеина происходит на всех рассматриваемых ХМЭ. Максимальный каталитический эффект наблюдается на ХМЭ с пленкой OsO-RuCN. Варьирование pH раствора позволяет разработать селективный способ определения этих кислот при совместном присутствии. Так, электрокаталитическое окисление цистина и метионина на электроде с пленкой poly-NiTsPc происходит на фоне буферного раствора с pH 9.08, а цистеина в сильно-щелочных растворах с pH 13. Электрокатализ на ХМЭ проявляется в уменьшении потенциала перенапряжения окисления цистина, метионина и цистеина по сравнению с немодифицированным СУ, а также в многократном приросте тока окисления медиатора в присутствии аналитов, что значительно повышает чувствительность вольтамперометрического определения аминокислот.

Способность гексацианорутенатов к электрохимическому генерированию нескольких каталитических центров расширяет круг катализируемых реакций. Так, на ХМЭ с пленкой RuO-RuCN проявляется каталитическая активность при окислении всех серосодержащих аминокислот. Окисление цистеина происходит при E 0.80 В с участием редокс-пары -Ru(IV)O/-Ru(III), а окисление цистина и метионина при E~1.00 В с участием редокс-пары -Ru(VI)O/-Ru (IV). Такие пленки характеризуются высокой химической и электрохимической стабильностью.

Разработаны методики селективного вольтамперометрического определения цистеина в присутствии цистина и метионина на ХМЭ с пленкой OsO-RuCN в кислых и на пленке poly-NiTsPc-СУ в сильно-щелочных средах, а также цистина и метионина на ХМЭ с пленкой poly-NiTsPc-СУ в слабо-щелочных растворах. Зависимость каталитического тока от концентрации цистеина линейна в интервале от 1×10^{-6} М до 1×10^{-3} М, а цистина и метионина – 5×10^{-5} М до 1×10^{-3} М. Относительное стандартное отклонение не превышает 5% во всем определяемом диапазоне концентраций.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00749) и программы “Фундаментальные исследования и высшее образование” CRDF и Министерства образования и науки РФ (проект REC - 007).

AbsN_101

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Герасимова Е.Л.[12]

[1]*Уральский государственный экономический университет, Екатеринбург,* gerasimova@usue.ru

[2]*Институт медицинских клеточных технологий, Екатеринбург*

Активные формы кислорода (АФК) играют двойственную биологическую роль в организме человека. АФК являются необходимым элементом фагоцитоза, выполняют функцию сигнальных внутриклеточных возникает избыточное образование АФК – состояние, называемом окислительным стрессом. Факторы, вызывающие окислительный стресс, различны, но все они, приводят к окислительной модификации макромолекул. Поддержание окислительно-восстановительных реакций на стационарном уровне обеспечивается действием согласованной антиоксидантной системы (АОС), для коррекции которой необходима информация о наличии и интенсивности окислительного стресса, что может быть сделано путем оценки антиоксидантной активности (АОА) различных биологических сред.

Предложен потенциометрический метод оценки АОА биологических объектов, основанный на взаимодействии антиоксидантов исследуемого образца с медиаторной системой $K_3[Fe(CN)_6]$/ $K_3[Fe(CN)_6]$. В данной работе исследованы взаимодействия медиаторной системы с кровью и ее фракциями, семенной и фолликулярной жидкостями, разработаны алгоритмы определения АОА этих объектов и оптимизированы условия анализа.

Большинство методов исследования антиоксидантной активности биологических жидкостей базируются на использовании радикальных реакций. Предложенный и развиваемый нами метод основан на использовании неорганической медиаторной системы, поэтому исследовано взаимодействие пероксидных радикалов, генерируемых радикальным инициатором 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин) дигидрохлорида (ААРН), с медиаторной системой. Показана возможность использования медиаторной системы для исследования кинетики радикальных реакций. Определенная константа скорости генерирования пероксидных радикалов равна $k_{i\ ср}\cdot 10^6 = 0{,}93\pm0{,}01\ c^{-1}$. Также создан потенциометрический метод определения АОА с использованием взаимодействия пероксидных радикалов ААРН с антиоксидантами образца. Разработанным методом с использованием ААРН исследованы антиоксидантные свойства ряда модельных растворов антиоксидантов и образцов эритроцитарной массы. Степень корреляции составляет 0,98. Высокая степень корреляции позволяет сделать вывод о том, что использование обоих предложенных методов является корректным. Однако применение потенциометрического метода без радикальных взаимодействий является более простым и экспрессным и его использование для исследования антиоксидантной активности различных биологических объектов позволит упростить процедуру анализа.

Исследована взаимосвязь показателя АОА с наличием сердечно-сосудистых патологий и патологий репродуктивной функции. Выявлено снижение показателя АОА плазмы крови пациентов с тяжелой недостаточностью кровообращения, тяжелой артериальной гипертензией, а также сахарный диабетом II типа. Кроме того, установлены различия в величине АОА семенной жидкости пациентов с нормоспермией и патологиями эякулята.

Автор выражают глубокую признательность д.х.н., проф. Х.З. Брайниной за постоянное внимание и обсуждение результатов.

AbsN_67

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО КРЕМНИЯ

Главин Г.Г., Овчинников С.В.

ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, mslab@giredmet.ru

Кремний – один из важнейших материалов для производства компонентов электронной техники. Электрофизические характеристики полупроводникового кремния определяются в основном степенью его чистоты. Особое влияние на свойства кремния оказывает уровень содержания электроактивных примесей – B, P, As, Sb. В электронной промышленности используется кремний чистоты 99,9995 % масс. и выше, поэтому содержания вышеуказанных примесей необходимо контролировать с высокой чувствительностью. В данной работе для определения различных элементов – примесей в высокочистом кремнии использована масс-спектрометрия с тлеющим разрядом (МСТР).

МСТР является наиболее эффективным методом анализа особо чистых веществ – полупроводников и металлов. Данный метод обладает высокой чувствительностью и позволяет определять отдельные примеси в пробах до уровня $n \cdot 10^{-10}$ % масс. без перевода их в раствор.

Работа проведена на масс-спектрометре Finnigan ELEMENT GD фирмы Thermo Fisher Scientific. Прибор оснащен источником ионов с тлеющим разрядом (геометрии Гримма), анализатором с двойной фокусировкой (обратной геометрии Нира-Джонсона), обеспечивающим масс-спектральное разрешение до 10000, и электронной системой регистрации.

С помощью масс-спектрометра ELEMENT GD исследован примесный состав нескольких образцов кремния. Выбраны режимы работы ионного источника для достижения максимальных значений ионного тока и высокой чувствительности. Установлены пределы определения для 66 элементов Периодической системы при анализе особочистого кремния (от $1 \cdot 10^{-9}$ % масс. до $2 \cdot 10^{-6}$ % масс.). Пределы определения для электрически активных примесей в кремнии составляют: для B – $1 \cdot 10^{-7}$ % масс., для P – $7 \cdot 10^{-7}$ % масс., для As – $3 \cdot 10^{-8}$ % масс., для Sb – $3 \cdot 10^{-8}$ % масс. Пределы определения для урана и тория, полученные с помощью данного метода, составляют $5 \cdot 10^{-9}$ % масс.

Исследован примесный состав образцов кремния различной степени чистоты. Полученные значения хорошо согласуются с данными искрового масс-спектрального и других методов анализа в широком диапазоне определяемых содержаний от $3 \cdot 10^{-6}$ % масс. до $1 \cdot 10^{-1}$ % масс.

Масс-спектральный метод с ионным источником тлеющего разряда может быть эффективно использован для определения отдельных примесей в полупроводниковом кремнии, находящихся на уровне $n \cdot 10^{-8}$ % масс.

Масс-спектрометрия с тлеющим разрядом – относительно новый и малоизученный метод. Представляется перспективным провести исследования по разработке методического обеспечения этого метода для других высокочистых материалов.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (ГК 01.648.11.3008, 02.552.11.7067), Совета по грантам Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-4119.2010.3.

AbsN_90

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ГИБРИДНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАТОГЕННЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ НА ОСНОВЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Глазырина Ю.А

Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург,
glazirina@usue.ru

Настоящая работа посвящена развитию новых подходов к созданию гибридного электрохимического метода иммуноанализа для диагностики сальмонеллеза. Предлагается использовать магнитные наночастицы Fe_3O_4 в качестве детектируемой (электрохимической) сигналообразующей метки, магнитную сепарацию несвязанных наночастиц и магнитное концентрирование коньюгата наночастиц с микроорганизмами на специальном твердом субстрате.

Магнитные наночастицы получали методом совместного осаждения оксидов железа (II) и (III) в ходе реакции солей железа Fe^{2+} и Fe^{3+} с раствором гидроксида аммония. Структура и размер наночастиц подтверждены методами электронной дифракции и микроскопии высокого разрешения. Были проведены электронно-микроскопические и электрохимические исследования взаимодействия бактерий *Salmonella typhimurium SL 7207* с наночастицами Fe_3O_4. После инкубации в течение 1–го часа на фотографиях четко видны области наночастиц на клеточных мембранах и внутри клеток.

Иммуноанализ проводили следующим образом: на первой стадии получали коньюгат путем совместной инкубации водной суспензии наночастиц с микроорганизмами и последующей магнитной сепарацией несвязанных наночастиц, затем формировали иммунокомплекс между антителами против определяемого патогенного микроорганизма, иммобилизованными на поверхности подложки (толстопленочный графитсодержащий электрод), и коньюгатом (патоген - наночастицы) в магнитном поле.

Количество микроорганизмов определяли по концентрации ионов железа, образовавшихся после растворения иммунокомплекса с наночастицами в смеси кислот. Полученная линейная зависимость величины логарифма амплитуды изменения тока от потенциала (аналитический сигнал) от логарифма концентрации бактерий указывает на возможность определения патогенных микроорганизмов, с использованием магнитных наночастиц в широком интервале концентраций. Оценены правильность и специфичность разрабатываемого электрохимического метода иммуноанализа (для микроорганизма *Salmonella typhimurium*) в сравнении с традиционно используемыми методами – бактериологическим посевом, полимеразно-цепной реакцией (ПЦР). Были получены следующие результаты:

- чувствительность электрохимического метода составляет 10^2 КОЕ/мл;
- чувствительность ПЦР – метода составляет $1{,}2\times10^2$ КОЕ/мл; бактериологического метода посева на селективной среде – 10^3 КОЕ/мл;
- отсутствие полезного аналитического отклика в случае применения микроорганизмов *E.coli* штамм АТСС 25922 подтверждает специфичность метода.

Автор выражает глубокую признательность за финансовую поддержку правительству Свердловской области (проект «Нанотехнологии в био - и химических сенсорах для мониторинга окружающей среды и здоровья человека»), а также д.х.н., проф. Х.З. Брайниной и к.х.н., доц. А.Н. Козициной за постоянное внимание и обсуждение результатов.

AbsN_53

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СЛУЧАЙНЫХ ПОГРЕШНОСТЕЙ В ТИТРИМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО

Голованов В.И., Кузнецов С.М., Дворяшина Ю.С.

Южно-Уральский государственный университет, г.Челябинск, vigchel@hotbox.ru

Систематические погрешности, обусловленные неполнотой протекания реакции в конце титрования, достаточно подробно рассматривают в теории кривых титрования. Однако, известно, что вблизи точки эквивалентности существенно возрастают случайные погрешности «измерения» pH, связанные с резким снижением буферной емкости. Учет, при стохастическом моделировании кривых титрования, только инструментальных погрешностей pH не позволяет описать аномалии pH, поскольку вкладами в отклик погрешностей измерения прочих величин, таких как объем пробы, объём добавляемого титранта и др. пренебрегают.

В данной работе получены и исследованы стохастические модели процедур стандартизации щелочи по сильной кислоте методом скачка титрования (фиксированного потенциала), методом максимальной крутизны, методом графика Грана, а также методом линейного графика (модифицированным методом Грана). Результаты прогнозирования метрологических характеристик сопоставляются с результатами оценки точности этих методов по экспериментальным данным.

Стохастические модели получают на основе уравнения кривой титрования:

$$T(V_{\text{H}}, V_{\text{OH}}, \text{pH}) = (V_{\text{H}} + V_{\text{OH}}) \cdot (10^{-\text{pH}} - 10^{\text{pH}-\text{p}K_w}) - V_{\text{H}} c_{\text{H}} + V_{\text{OH}} c_{\text{OH}} = 0 \quad (1)$$

где переменные V_{H}, V_{OH} и pH – случайные величины, возможные значения которых x_i распределены по нормальному закону. Их вычисляют по методу обратной функции:

$$x_i = \mathbf{M}(x) + F^{-1}(r_i) \cdot \sigma_x, \quad (2)$$

где $\mathbf{M}(x)$ –действительное значение переменной, $F(x)$ – функция Гаусса, r_i –. случайные числа на интервале [0,1], σ_{x} – стандартное отклонение переменной, которое берут из справочника или устанавливают в отдельном эксперименте.

Разработанная нами программа вначале решает уравнение (1) относительно pH со случайными V_{H}, V_{OH}. Затем pH исправляется в соответствие уравнением (2). На выходе получают отдельную реализацию кривой титрования в виде табличной функции pH от $\mathbf{M}(V_{\text{OH}})$. Количество и расположение точек на кривой титрования определяется алгоритмом отыскания КТТ. Следуя алгоритму метода, из табличной функции находят объём щелочи в точке эквивалентности, который используют для расчета результата ее стандартизации. Аналитической серией является совокупность n = 20 реализаций, по которой оценивают метрологические характеристики метода.

При сравнении с экспериментом показана хорошая прогностическая способность метода стохастического моделирования. Исследование ошибок методом Монте-Карло существенно дополняет закон накопления погрешностей. В частности, при статистических испытаниях получают информацию о законе распределения вероятностей результатов анализа, которую невозможно получить только из закона переноса погрешностей. Так нами установлено, что результаты анализа методом скачка, а также методом максимальной крутизны кривой титрования имеют биномиальный закон распределения. Вычислительный эксперимент позволяет в наглядной форме получить ответ на вопрос об объеме выборки. Достаточно просто изучать метрологические характеристики различных вариантов титриметрии в их сопоставлении, а также весовые вклады различных факторов в общее рассеяние результатов анализа.

AbsN_112

ЭЛЕКТРОИНДУЦИРОВАННАЯ ТЕРМОЛИНЗОВАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

Горкин П.А.[1], Зуев Б.К.[1], Проскурнин М.А.[2]

[1]*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва,*
pagorkin@mail.ru, zubor@geokhi.ru
[2]*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва*

Термооптическая спектроскопия зарекомендовала себя как высокочувствительный и неразрушающий метод измерения сверхмалых поглощений при анализе широкого круга объектов и материалов. Классическим вариантом является использование индуцирующего лазера для получения термооптического элемента, а сила этого элемента определяется посредством измерения интенсивности в центре зондирующего лазера, проходящего через него.

Нами предложено [1] использование электрического тока для генерации термооптического элемента за счёт локального увеличения плотности тока в малом канале непроводящей мембраны, разделяющей две зоны с детектируемой жидкостью. Перспективность использования электрического тока связана с его большей стабильностью, мощностью (которая увеличивает сигнал, т.к. метод является силовым) и дешевизной по сравнению с мощными лазерными источниками.

Принципиальная возможность использования электрогенерации для получения термооптического сигнала была показана и получено основное уравнение, связывающее электротермолинзовый сигнал с параметрами экспериментальной ячейки и концентрацией электролита в растворе [2]. Для растворов различных электролитов (KCl, $BaCl_2$, HNO_3 и т.д.) в дистиллированной воде получены пределы обнаружения порядка 2-5×10^{-6} М, близкие к электропроводности самой воды. Градуировочная зависимость, полученная для концентрации NaCl в пределах 1×10^{-3}–1×10^{-5} М имеет коэффициент корреляции 0,999. В ходе экспериментов получены временные кривые термолинзового сигнала, обладающие очень высокой повторяемостью, что подтверждает предположение о преимуществе использования электрогенерации. При этом экспериментальное сравнение чувствительностей двух методов на примере раствора $K_2Cr_2O_7$ показало, что при одинаковой энергии, затраченной на образование термооптического элемента классический вариант ТЛС чувствительнее лишь в 2 раза.

Математическое моделирование методом конечных элементов показало, что оптимальной формой канала в мембране является цилиндр с диаметром равным высоте, при этом величина сигнала, согласно основному уравнению будет обратно пропорциональна площади сечения цилиндра. Также получены данные о том, что расстояние от генерирующих электродов до канала значимо влияет на величину сигнала и оптимальное расстояние ограничено лишь геометрически. Оптимальная теплопроводность мембраны находится в пределах от 2 до 5 Вт/$м^3$. Теоретические расчёты влияния побочных процессов показали значимое влияние лишь обеднения приэлектродного слоя при прохождении тока, что говорит о необходимости использовать электроды большой площади и/или переменного электрического тока.

Дальнейшее совершенствование метода связано с использованием водноорганических и полимерсодержащих растворов, обладающих лучшими термооптическими характеристиками, чем вода, создание экспериментальной ячейки для детектирования в потоке и использование термодиффузионного эффекта для анализа полимерсодержащих и высокосолевых растворов.

Литература

1. Zuev B.K., Lontsov V.V., Zhirkov A.A. // ICAS 2006. Book of Abstracts. V.2. P.548.
2. Зуев Б.К., Горкин П.А., Проскурнин М.А., Жирков А.А. // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 4. С. 396-402.

AbsN_164

ОЦЕНКА ПРИРОДНОГО ГЕОХИМИЧЕСКОГО ФОНА НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В РАЙОНЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ НЕФТЕПРОЯВЛЕНИЙ НА ОЗЕРЕ БАЙКАЛ

Горшков А.Г., Хлыстов О.М., Земская Т.И.

Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск, gorchkov_ag@mail.ru

В число уникальных характеристик озера Байкал входят природные выходы нефти, о которых известно с 18-го столетия. В местах выхода нефти у Восточного побережья, среди которых наиболее известны такие районы как в районе станции Танхой и в устье р. Б. Зеленовская, поток нефтяных углеводородов со дна озера оценен интервалом от 0.1 до 2 т в год. Поступающая нефть - нефтяные пятна на водной поверхности, нефтяные сгустки в трещинах льда - отнесена к числу биодеградированных. Новое нефтепроявление у м. Горевой утес, открытое в 2005 г., отличается поступлением на водную поверхность «сырой» нефти в количестве до 4 т в год. В момент его обнаружения загрязнение водной поверхности проявлялось в виде нефтяных пятен с размерами до 1 м^2 на площади ~1 км^2.

Наличие в экосистеме Байкала природных нефтепроявлений предполагает необходимость учета геохимического фона при оценке антропогенного вклада в загрязнение вод озера нефтепродуктами, а также изучение процессов распределения нефтяных углеводородов по формам миграции на участках разгрузки нефти - в водной толще и на поверхности озера. С этой целью в районе м. Горевой Утес были отобраны пробы нефтяных пленок с водной поверхности, битумных построек со дна озера, воды поверхностного и придонном слоев, с различных горизонтов водного тела, а также керны донных отложений. На основании результатов анализа собранных образцов с применением метода хроматомасс-спектрометрии установлено, что в точках разгрузки нефти на границе раздела фаз дно-вода в результате процесса депарафинизации фракция нормальных углеводородов концентрируется на водной поверхности озера, а суперпресная вода Байкала способствует аккумуляции тяжелых компонентов нефти на дне, из которых формируются нефтяные агрегаты – битумные постройки.

Распределение нефтяных углеводородов - *н*-алканов, полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), в поверхностной и придонной воде, а также на различных горизонтах водного тела озера в районе естественных нефтепроявлений характеризуется очень высокой неоднородностью. Так, суммарные концентрации *н*-алканов определены в диапазоне от 0.21 до 14 мкг/дм^3 (средняя величина равна 2.3 мкг/дм^3, *n*=60), ПАУ - от 0.07 до 1.2 мкг/дм^3 (средняя величина 0.27 мкг/дм^3, *n*=35), причем максимальное содержание *н*-алканов и ПАУ обнаружено в отдельных пробах поверхностной и придонной воды, очевидно, за счет включения в них нефти. Для фракции ПАУ отмечено увеличение концентрации нафталинов (нафталин, 1-метилнафталин и 2-метилнафталин) и фенантренов (фенантрен и метилфенантрены, метилантрацены) в пробах с верхних горизонтов водной толщи и высокомолекулярных аренов в образцах придонной воды.

За границами нефтяных пятен на водной поверхности содержание *н*-алканов и ПАУ (приоритетный ряд) в отобранных пробах воды резко падает до уровня 0.90 мкг/дм^3 и 0.07 мкг/дм^3, соответственно, Указанный уровень концентраций может быть отнесен к природному геохимическому фону нефтяных углеводородов в районах естественных нефтепроявлений на озере Байкал. На глубоководных фоновых станциях реперного разреза озера содержание *н*-алканов не превышает уровня 0.15 мкг/дм^3 и ПАУ (приоритетные загрязнители) - 0.012 мкг/дм^3, концентрация бенз[а]пирена ≤0.0007 мкг/дм^3 (до 10 раз ниже ПДК$_{пв}$).

AbsN_345

ЗАВИСИМОСТЬ СОРБЦИОННОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПИРОЛИЗОМ ЭТАНОЛА, ОТ ТИПА КАТАЛИЗАТОРА

Гражулене С.С., Редькин А.Н., Телегин Г.Ф.

Учреждение российской академии наук Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка Московской обл.,
grazhule@iptm.ru

Отсутствие информации о корреляции между условиями синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) и их способностью к модификации, и, как следствие, физико-химическим свойствам (в частности, сорбционной эффективности) конечного продукта приводит к неоднозначности и противоречивости опубликованных данных. Ранее нами показано [1], что способность к модификации, например, введению кислород-содержащих функциональных групп (-OH, -C=O, -COOH и др.) существенно зависит от температуры синтеза. В настоящей работе показано влияние на эти свойства УНТ типа катализатора, используемого при синтезе. Изучены особенности процесса пиролитического синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) на различных катализаторах группы железа и обсуждены возможные механизмы реакций, протекающих на различных катализаторах и приводящих к существенным изменениям морфологии и физико-химических свойств УНТ. Образцы УНТ охарактеризованы методами электронной микроскопии, термогравиметрии, КР- и ИК-спектроскопии, определена их удельная поверхность. Из полученных результатов можно сделать важный вывод о том, что реакционная способность углерода в нанотрубках не постоянна и может изменяться в зависимости от условий синтеза, природы катализатора, реагента и других факторов. Именно это является фундаментальной причиной существенного различия сорбционных свойств УНТ, модифицированных в одинаковых условиях.

При прочих равных условиях, способность к модификации и, соответственно, максимальная сорбционная емкость изменяется в зависимости от используемого катализатора в следующем порядке: Ni>Co>Fe. С использованием пламенного атомно-абсорбционного метода анализа изучены изотермы сорбции ряда элементов в статике и динамике на УНТ, синтезированных с применением различных катализаторов, и показана корреляция сорбционной ёмкости с общей кислотностью образцов, полученных в результате окислительной модификации. Кроме того, найдено, что материал, полученный с использованием Ni катализатора, обладает хорошими гидродинамическими и насыпными свойствами, что представляет интерес для твёрдофазной экстракции и может быть с успехом использовано для набивки хроматографических колонок. В то же время, использование для синтеза УНТ Co и Fe катализаторов приводит к получению продукта с очень высоким гидродинамическим сопротивлением, что препятствует его использованию в колоночной хроматографии. Анализ образцов с помощью сканирующего электронного микроскопа показал, что различная морфология УНТ, по-видимому, является причиной вымывания части сорбента, его уплотнения и закупорки колонок.

Показано, что исследование сорбционных характеристик УНТ с использованием простых атомно-спектроскопических методов анализа может служить удобным и оперативным методом характеризации углеродных наноматериалов для оптимизации метода их синтеза.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 08-03-00423

Литература

1. Гражулене С.С., Редькин А.Н., Телегин Г.Ф., Баженов А.В. , Фурсова Т.Н. ЖАХ, 2010, (в печати)

AbsN_138

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ДЕСОРБЦИИ/ИОНИЗАЦИИ С ПОВЕРХНОСТИ

Гречников А.А.

Учреждение Российской академии наук Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, г.Москва, agrech@bk.ru

Развитие лазерной техники привело к появлению принципиально новых возможностей, подходов и методов в органической масс-спектрометрии. К числу наиболее перспективных относится метод лазерно-индуцированной десорбции/ионизации с поверхности. В этом методе определяемые соединения предварительно наносятся из раствора (при анализе жидкой фазы) или адсорбируются (при анализе газовой фазы) на поверхность специально приготовленной подложки – эмиттера ионов. Затем на поверхность эмиттера воздействуют импульсным лазерным излучением, что приводит к ионизации и десорбции ионов определяемых соединений. Полученные ионы анализируются масс-спектрометром.

В докладе детально рассмотрены основные факторы, определяющие эффективность образования ионов на поверхности при воздействии импульсного лазерного излучения:

- физические (структурные, оптические, электронные, теплофизические) свойства эмиттера ионов;
- параметры лазерного излучения (длина волны, интенсивность, длительность импульса);
- химические состав поверхности эмиттера ионов;
- химические свойства определяемых соединений.

Рассмотрены различные способы формирования активных поверхностей для лазерно-индуцированной десорбции/ионизации с требуемым набором физико-химических свойств.

На основе полученных экспериментальных данных и квантово-химических расчетов предложена модель, согласно которой необходимым условием эффективной ионизации химических соединений на поверхности эмиттера ионов является высокая концентрация структурных дефектов в эмиттере, а сама ионизация стимулируется неравновесными носителями заряда, генерируемыми лазерным излучением. В рамках разработанной модели предложен принципиально новый эмиттер ионов, представляющий собой тонкие пленки аморфного кремния α-Si, полученные радиочастотным напылением. Показано, что такие пленки отличаются исключительно низким уровнем фонового сигнала и высокой эффективностью ионизации высокоосновных органических соединений.

Рассмотрены 4 основных подхода к приборной реализации метода. Первый подход базируется на использовании серийных масс-спектрометров с матрично активированной лазерной десорбцией ионизацией. Второй подход – это сочетание лазерно-индуцированной десорбции/ионизации с газовой хроматографией. Третий подход основан на принципиально новых способах ввода пробы в ионный источник масс-спектрометра. Наконец, четвертый подход предполагает разработку варианта лазерно-индуцированной десорбции/ионизации при атмосферном давлении.

В докладе приведены достигнутые к настоящему времени аналитические характеристики метода лазерно-индуцированной десорбции/ионизации с поверхности при анализе различных органических и биоорганических соединений, а также обсуждаются перспективы дальнейшего развития метода.

AbsN_163

КОМПЕНСАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДОВ В ГАЗОВОЙ И ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

[1]Григорьев А.М., [1]Мельник А.А, [2]Рудаков О.Б.

[1]ОГУЗ «Белгородское областное бюро судебно-медицинской экспертизы», судебно-химическое отделение, г. Белгород, chrzond@bel.ru

[2]Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, г. Воронеж, robi@vmail.ru

Важнейшие системы стандартизации величин относительного удерживания в газовой хроматографии основаны на свойствах гомологических рядов. Одной из любопытных характеристик рядов является наличие точки единого удерживания (конвергенции, ТК) для графиков в координатах $lgk`(n,1/T) = f(n,1/T)$ (1), где n – число метиленовых групп, T - температура. Это явление, являющееся следствием компенсации энтропийного и энтальпийного вкладов в удерживание гомологов (и нивелированием вклада метиленовой цепи в общее удерживание гомолога), характерно для газожидкостной (ГЖХ) и (с некоторыми оговорками) для обращенно-фазовой жидкостной хроматографии.

Учитывая, что ТК находятся далеко за пределами диапазона измерения удерживания, их положение может быть определено только экстраполяцией. Поскольку в ряде случаев зависимости (1) существенно нелинейны, мы использовали метод относительного удерживания, позволяющий отказаться от модельных аппроксимаций. В таблице приведены координаты ТК ряда n-алканов для некоторых ГЖХ-фаз ($lgK^* = lgk`^* + lg\beta$, где β - объемное фазовое отношение).

Условная поляр-ность	Фаза	Характеристика фазы	$lg\beta$	lgK^*		
				Алканы	Спирты	Бен-зоаты
5	HP-1	Диметил-ПС	2.50	-0.26	-0.22	-0.23
8	HP-5	5% фенилметил-ПС	2.50	-0.21		
–	VF-5ms	“–“	2.40	-0.36	-0.35	-0.23
–	HP-5ms	“–“	2.39	-0.37		
–	EVDX-5ms	“–“	2.18	-0.45	-0.42	-0.31
13	CP-Select 624	6% цианопропилметил-ПС	1.64	-0.29	-0.31	–
13	ZB-624	“–“	1.64	-0.30	–	–
18	ZB-35ms	35 % фенилметил-ПС	2.40	-0.51	-0.45	–
24	DB-17ms	50 % фенилметил-ПС	2.39	-0.68	-0.65	-0.35
58	ZB-FFAP	Терминированный полиэтиленгликоль	2.40	-0.53	-0.53	–
–	HP-B Alc	–	0.514	-1.64	-1.62	–

(ПС – полисилоксан)

Все значения lgK^* находятся в области эксклюзии. Использованный подход не пригоден для уточненных оценок абсциссы ТК (T^*). Тем не менее, можно показать, что эта величина для слабополярных фаз примерно равна 530°С и определяется свойствами фазы и гомологического ряда.

AbsN_178

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО МЕТОДА АНАЛИЗА В АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

[1]Б.А. Гусев, И.В. Мирошниченко, Г.Р. Шматко, [2]А.А. Шелих, [3]А.В. Григорьев

[1]ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г. Сосновый Бор, krykov@niti.ru,

[2]Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург,
[3]НПО «Спектрон», г. Санкт-Петербург.

Диагностирование состояния внутриконтурного оборудования АЭС, требует экспрессного и высокоинформативного метода анализа технологических сред, позволяющего обеспечить упрощенную процедуру определения концентраций различных эксплуатационных примесей. Традиционно, анализ технологических сред проводится инструментальными методами с использованием методов спектрофотометрии, при этом одной из стадий контроля технологических сред является предварительное концентрирование и подготовка проб, что не позволяет своевременно обнаружить отклонения качества технологических сред от нормируемых показателей.

Преимуществом РФА в сравнении с другими инструментальными методами анализа является простота получения конечных результатов, возможность проведения одновременного качественного и количественного анализа широкого круга элементов. Для рентгенофлуоресцентного анализатора «Спектроскан» были разработаны методики выполнения измерений состава и концентрации продуктов коррозии в пробах технологических сред ЯЭУ, дезактивирующих и промывочных растворах, шихте ионообменных смол. Таким образом, обеспечено оформление методического обеспечения рентгенофлуоресцентного анализа различных технологических сред АЭС.

Статистические оценки погрешностей измерения аналитических сигналов были получены на основании достаточного объема экспериментальных данных. Планирование эксперимента для оценки методики было организовано с учетом ГОСТ Р ИСО 5725, при наборе экспериментальных данных была учтена базовая модель сбалансированного эксперимента с однородными уровнями. Эта модель приведена в ГОСТ Р ИСО 5725 (части 1 и 2). Для оценки промежуточной прецизионности использовали многофакторный эксперимент (по факторам «время», «оператор», «оборудование», «место измерений», «градуировка используемых средств измерений»). Статистическая обработка экспериментальных данных показала, что в большинстве случаев суммарная относительная погрешность рентгеноспектрального анализа характеризуется величиной 5-10%, что соответствует требованиям нормативных документов, предъявляемым к объекту исследования.

AbsN_278

СОРБЦИОННО-РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ

Груздева А.Н.*, Хамизов Р.Х.*, Кумахов М.А.**

**Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, г. Москва, alexgruzdeva@yandex.ru*

***Институт рентгеновской оптики, г. Москва*

Рентгенофлуоресцентный анализ является одним из наиболее удобных методов аналитической химии, используемых в портативном варианте для определения элементного состава объектов в различных фазовых состояниях. Основным ограничением метода, особенно его энергодисперсионного варианта (ЭДРФА), является высокий предел обнаружения. С этим связан интерес к работам по созданию комбинированных методов анализа, включающих предварительное сорбционное концентрирование компонентов из растворов. Для всех используемых схем характерен общий подход – количественное извлечение микрокомпонентов из анализируемого раствора на стадии предварительного концентрирования. Однако взаимно

однозначное соответствие между концентрациями микрокомпонентов в фазах имеет место и в ходе сорбционного процесса, когда равновесие еще не достигнуто. В работе предложен подход, в котором предварительное концентрирование осуществляется в режиме неполного извлечения компонентов из исходного анализируемого раствора – новый вариант сорбционно-рентгенофлуоресцентного метода определения металлов в растворах, основанный на использовании закономерностей кинетики сорбции. Это весьма актуально для расширения условий использования комбинированных схем анализа, в частности, дальнейшей миниатюризации концентрирующих систем, вовлечения в аналитическую практику большего количества сорбционных материалов, а также сокращения времени анализа.

Создана сорбционная микросистема многократного использования, адаптированная к последующему ЭДРФ анализу, усовершенствованы и разработаны экспериментальные образцы приборов, позволяющих проводить предварительное концентрирование и измерение. С использованием разработанных приборов показана возможность снижения пределов обнаружения микрокомпонентов в модельных и реальных растворах, содержащих Cu и Ni, не менее чем на два порядка по сравнению с прямым анализом растворов методом ЭДРФА. Разработана математическая модель для описания зависимости интенсивности спектральных линий ЭДРФ от концентраций элементов в исходных растворах и времени сорбционного накопления.

Предложенный подход был апробирован на примере определения Mn, Fe, Ni, Cu и Zn в водопроводной воде при их содержании от 0,3 мг/л до 2 мг/л на микросистемах с сорбентом ДЭТАТА с использованием методики "введено – найдено". Правильность анализа подтверждена также сравнением с независимыми методами при определении перечисленных элементов в реальной сточной воде гальванического производства.

Основным преимуществом предложенного подхода является то, что в ходе аналитического эксперимента проводится серия практически независимых измерений, что позволяет за полное время анализа (около 2 часов) в режиме, имитирующем многократное повторение измерений, определить концентрации всех элементов и получить результаты статистической обработки.

Также создан экспериментальный стенд с рентгенооптической схемой для получения параллельного пучка рентгеновского излучения и экспериментально показана возможность снижения пределов обнаружения Fe, Ni и Cu в модельном растворе до уровней ниже 100 мкг/л.

AbsN_216

ПРОБЛЕМА ОТБОРА ПРОБ ПРИ ЭКСПРЕССНОМ ОБНАРУЖЕНИИ СПЕЦВЕЩЕСТВ

В.М.Грузнов

Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А.Трофимука СО РАН, г.Новосибирск, Gruznovvm@ipgg.nsc.ru

С точки зрения аналитики актуальную проблему газоаналитического обнаружения взрывчатых и наркотических веществ можно условно разделить на две части: первая - создание высокочувствительных селективных, быстродействующих анализаторов (детекторов) и вторая - создание эффективной методики отбора и ввода проб. По первой части в мире достигнуты высокие результаты. Во второй части проблемы, которая и определяет эффективность обнаружения, достижения очень скромные. В докладе приведен обзор методов и средств отбора проб. Рассмотрены три момента отбора: забор воздуха с обследуемых объектов, сжатие пробы с использованием концентрирования и интенсификация отдачи паров объектами.

Теоретически и экспериментально рассмотрены два способа забора воздуха: прямое всасывание и всасывание с использованием закрученной струи. Для оценки эффективности прямого всасывания оно рассматривалось в приближении точечного всасывания из сферического пространства. При таком приближении для разрежения на поверхности объекта Δp в зависимости от отношения h/d, где h – расстояние между срезом трубки и обследуемой поверхностью, d – диаметр трубки всасывания получена достаточно сильная зависимость от расстояния: $\Delta p=1/(1+k_d h/d)^4$, где k_d – постоянная величина.

В вихревом отборе закрученная струя воздуха, направленная на объект, формирует течение по центру вихря от объекта к вихревому аппарату. Эффективность процесса зависит от создаваемого разрежения на поверхности объекта и расхода воздуха в канале отсоса. Расход воздуха в канале отсоса определяет количество пробы, которое можно отобрать из транспортирующего потока в вихре. В докладе представлены теоретические и экспериментальные результаты эффективности вихревого отбора. Показана его дистанционность. Для получения расчетной модели вихревого пробоотбора вихревой процесс представлен в виде физической газодинамической модели из двух трубопроводов с побудителями расходов за счет закрутки и отсоса, работающих на общий трубопровод, имитирующий суммарный пробоотборный поток. Анализ такой газодинамической модели приводит к появлению оптимального значения отношения потока крутки к отсосу для формирования пробоотборного потока. Что и подтверждено в эксперименте. Зависимость разрежения на поверхности объекта от расстояния до вихревого аппарата определялась из предположения, что пробоотборный поток состоит из потока, идущего от объекта и потока бокового натекания. В результате для относительного разрежения Δp_w на поверхности объекта получена значительно более слабая по сравнению с прямым всасыванием зависимость от расстояния h, а именно: $\Delta p_w = 1/[1+k_p h/(5d)]^2$, где d – диаметр вихреобразующего аппарата.

Для «сжатия» пробы рассмотрено применение различных режимов концентрирования.

Многочисленные способы интенсификации отдачи паров объектами сгруппированы в следующие виды воздействия: подогрев различными излучениями, увлажнение поверхности объектов, механическое воздействие с использованием различных конфигураций воздушных потоков. Определена роль контактного отбора, как наиболее эффективного для сбора проб.

AbsN_285

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ В КОНЬЯКАХ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Гунькин И.Н., Цюпко Т.Г., Темердашев З.А.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, analyt@chem.kubsu.ru

В настоящее время оценку качества и подлинности коньячной продукции принято проводить с использованием как интегральных показателей, например, спектрофотометрия «коньячного» пика в УФ- и видимом диапазоне спектра, так и индивидуальных веществ ряда фенольных соединений и их производных и фенолкарбоновых кислот. Однако интегральные спектральные показатели характеризуют содержание полифенолов и компонентов, добавляемых в коньяк для придания ему окраски и заданного содержания сахара, что несколько снижает достоверность суждений о подлинности продукта. Напротив, содержание индивидуальных соединений, которые являются неотъемлемыми компонентами продукта или образуются в процессах приготовления или хранения, могут повысить правильность этого заключения. Так, например, в коньяках определяют содержание и соотношение сиреневого альдегида и ванилина. Поиск других компонентов, по содержанию которых можно оценить качество и подлинность коньячной продукции является актуальным.

Известно, что накопление галловой кислоты в коньячном спирте происходит в результате ее экстракции из древесины дуба, а также за счет этанолиза танидов дуба. Поэтому представляет интерес проследить содержание галловой кислоты в коньяках в зависимости от срока выдержки и рассмотреть вопрос об использовании ее содержания в качестве маркера возраста, что и определило цель нашей работы.

Проведена оптимизация условий прямого определения галловой кислоты в коньяке без предварительной пробоподготовки образца (прибор капиллярного электрофореза «Капель 105» с ультрафиолетовым детектором и кварцевым капилляре). В качестве рабочего электролита использовали тетраборатный буферный раствор. Ориентировочное время выхода галловой кислоты – 6,1 мин. Продолжительность анализа – 7 мин. Градуировочный график линеен в диапазоне концентраций от 0,20 до 50 мг/л. Правильность определения галловой кислоты проверяли методом «введено-найдено» на реальных образцах коньяка разных марок. При

определении от 1 до 5 мг/л галловой кислоты в коньяке относительное стандартное отклонение составило меньше 0,10.

В ходе выполнения работы были проведены испытания коньяков, представленных на рынке алкогольной продукции. Анализ образцов показал, что содержание галловой кислоты в молодом коньячном спирте ниже предела обнаружения предлагаемой методики (0,5 мг/л). В процессе его выдержки происходит увеличение содержания галловой кислоты в продукте. Это было наглядно прослежено на примере ассортимента продукции одного производителя (ЗАО «Новокубанское», Краснодарский край). Выборка включала коньяки трех-, пяти-, семи-, восьми- и десяти лет выдержки.

Анализ выборок коньяков от разных производителей также показал, что содержание галловой кислоты зависит от срока их выдержки. Так для трехлетних коньяков содержание галловой кислоты лежит в диапазоне от 1,2 до 1,6; 5-7-летних – от 2,3 до 3,8; для коньяков КВВК и КС (8-10 лет выдержки) – от 4,6 до 5,2 мг/л.

AbsN_335

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СЛОЖНЫХ МАТРИЦАХ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ И БИОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

Л.К. Густылева, Е.И.Савельева, Н.В.Гончаров, А.С. Радилов, Д.С. Прокофьева, Н.С.Хлебникова

НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека, Ленинградская обл, п/о Кузьмоловский, Esavelieva59@mail.ru

Деконтаминация поверхностей, загрязненных высокотоксичными веществами, актуальна не только в рамках мер по обеспечению безопасного уничтожения химического оружия, но и в связи с сохраняющейся угрозой химического терроризма

Фосфорорганические отравляющие вещества (ФОВ) являются сильнейшими нервно-паралитическими ядами. В ряду ФОВ соединения типа VX не только наиболее персистентны и токсичны, но и, благодаря наличию амино-, *O*- и *S*-фосфоэфирных групп, обладают высокой адсорбционной способностью, легко проникают в различные материалы (краска, пластмассы, резина) и активно ими удерживаются. Высокая сорбционная активность этих соединений препятствует их извлечению из матрицы в аналитическую пробу и создает проблемы в хроматографическом разделении, которое является неотъемлемым элементом процедуры следового анализа индивидуального вещества в сложных смесях. Проблема анализа веществ типа VX в сложных матрицах на уровне концентраций, отвечающих гигиеническим нормативам, на сегодняшний день не нашла решения средствами физико-химического анализа. К разряду сложных с точки зрения химического анализа матриц, в первую очередь следует отнести реакционные смеси, образующиеся при химической нейтрализации ФОВ, представляющие собой многокомпонентные агрессивные среды, не совместимые ни с одной хроматографической фазой. Если деконтаминирующая система высокоэффективна, описать ее кинетику и оценить остаточное содержание вещества в системе не удается средствами физико-химического анализа, но возможно с использованием биохимических методов, обладающих существенно более высокой чувствительностью и измеряющих не остаточную концентрацию ФОВ, а способность системы ингибировать холинэстеразу, напрямую апеллирующую к токсичности. Методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХМС) проводится идентификация продуктов разложения вещества VX. В отдельных экспериментах исследуется способность этих продуктов ингибировать холинэстеразу, после чего появляется возможность интерпретировать данные биохимического анализа, определив в реакционной смеси долю остаточного VX. Данный подход был применен нами при исследовании эффективности каталитического алкоголиза для деконтаминации поверхностей, загрязненных российским веществом типа VX (RVX).

Исследование кинетики процесса разложения RVX потребовало применения более чувствительного и экспрессного аналитического метода для контроля остаточного RVX в сложных матрицах.

Таким образом, в данном исследовании метод ГХМС применен с целью идентификации продуктов каталитического метанолиза, а различные варианты биохимического метода – для исследования кинетики процесса.

Работа выполнена при поддержке Агентства по охране окружающей среды Канады в рамках проекта CRTI-06-0170RD.

AbsN_3

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ. КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ.

Гурский В.С.

ФГУП Научно-исследовательский технологический институт им. А.П.Александрова, г.Сосновый Бор, gurskyvs@yandex.ru

В докладе обсуждены возможные подходы к решению проблемы определения примесных органических соединений в технологических средах АЭС. Проведен анализ причин, которые могут оказывать негативное воздействие на ведение водно-химического режима в присутствии органических соединений, в том числе отравление ионообменных фильтров, изменение контролируемых параметров водно-химического режима, нарушение теплообмена на теплопередающих поверхностях. Проанализированы возможные источники поступления органических соединений в технологические среды. На основании проведенного анализа рассмотрены использующиеся в энергетике методы контроля органических соединений (окисляемость, содержание нефтепродуктов, общий органический углерод) с точки зрения информативности получаемых результатов, а также с точки зрения возможности их сопоставления. Обоснованы преимущества использования определения общего органического углерода (ООУ) в качестве обобщенного показателя качества воды в атомной энергетике.

Проведена сравнительная оценка результатов анализа реальных технологических сред, получаемых с использованием анализаторов ООУ различного типа (низкотемпературное или высокотемпературное окисление с последующим ИК- определением CO_2 в газовой фазе, УФ-окисление с последующим кондуктометрическом или ионохроматографическим определением CO_2 в жидкой фазе). Рассмотрены методы определения индивидуальных органических соединений (моноэтаноламин, морфолин, низшие карбоновые кислоты).

Полученные результаты могут быть использованы для унификации методов контроля примесных органических соединений в технологических средах атомных электростанций.

AbsN_147

СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЙ АППРАТУРЫ

Давлетчин Д.И., Салихджанова Р.М.-Ф.

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет), г.Москва, damir2000@mail.ru

В настоящее время аналитическая лаборатория предполагает наличие современного оборудования, дорогостоящего, высокоточного, универсального, многофункционального, которое будет показывать престиж и мощь организаций, обладающих этими уникальными аналитическими приборами. Наряду с такими приборами, как хромато-масспектрометры, атомные адсорберы, различные хроматографы, уверенно в аналитике занимают свою нишу портативные, менее дорогостоящие электрохимические приборы – инверсионные вольтамперометрические анализаторы, полярографы.

Основное внимание потребителей этих приборов направлено, на то, что цена их на порядок меньше, чем у конкурирующих с ними приборов. Второе – это высокая чувствительность и селективность. Нельзя не отметить уникальную возможность метода анализировать как неорганические, так и органические вещества; возможность автоматизации процесса анализа, а также хорошая обеспеченность методиками и доступность.

Основные тенденции влияющие на создание современной базы приборов, следующие: максимальное использование автоматизации путем применения компьютерных технологий для управления всем комплексом регистрации, обработки данных, ведения баз данных, статистических расчетов. Это позволило значительно упростить принципиальную схему прибора, что ведет к уменьшению габаритов и веса приборов, не уменьшая числа режимов работы и прецизионности анализа. Кроме того, появляется возможность реализовать метод путем введения максимального количества режимов работы прибора, создание и моделирование новых режимов, и возможность использования прежних режимов.

Универсальность самого метода, в первую очередь, заложена в самом методе, отдав дань уважения основателю метода великому чешскому ученому – электрохимику Ярославу Гейровскокому, предложившему этот метод анализа, как одну из разновидностей электрохимического анализа, в 20-х года прошлого века и назвавшего его – полярографией, а приборы полярографами. В настоящее время, чтобы показать развитие метода и использование современных материалов в создании высокочувствительных, экологически безопасных электродов, все чаще называют сам метод - инверсионной вольтамперометрией, а приборы инверсионными вольтамерометрическими анализаторами.

Конструктивной особенностью современных вольтамепрометрических анализаторов является модульность конструкции, что дает возможность существенного расширения возможностей вольтамепрометрической аппаратуры. В универсальных системах всегда идет разделение первичных преобразователей (датчиков), вторичных преобразователей (основных блоков постановки режимов) и регистрирующих устройств (в основном компьютеров, с помощью которых осуществляются функции управления процессом анализа). В развитых системах предусматривают подключение нескольких датчиков для работы с различными видами электродов. Модули пробоподготовки иногда включают в состав непосредственно самого комплекса, немаловажным является включение блоков дистанционного управления приборами, а также блоков передачи данных регистрации в специальные центры (по сбору и обработке данных).

AbsN_66

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (Hg, As, Se) МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ

Дальнова О.А., Дмитриева А.В., Иванникова Н.В., Ширяева О.А., Карпов Ю.А.

ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», dalnova@giredmet.ru

Для атомно-абсорбционного с электротермической атомизацией (ЭТААС) определения легколетучих токсичных элементов до или после их предварительного концентрирования предложено использовать химическую модификацию графитовых кювет, обеспечивающую получение оптимальных условий анализа путем изменения термохимического поведения как аналита, так и матрицы.

В настоящей работе исследована возможность ЭТААС определения ртути в кислых растворах, содержащих окислители; селена и мышьяка после их сорбционного концентрирования S,N– содержащими сорбентами на стандартном оборудовании без применения методов «гидридной генерации» и «холодного пара».

Работу выполняли на атомно-абсорбционном спектрометре Perkin-Elmer Z-3030. Графитовые кюветы с платформой и без. Лампы полого катода и безэлектродные. В качестве модификаторов исследованы соли Pd, Pt, Ir, Rh и Au. Модификатор вводили в графитовую печь одновременно с раствором аналита или проводили обработку поверхности печи заранее. В ряде случаев на внутренней поверхности печи электролитически выделяли модификатор, форму, массу и распределение которого на поверхности печи контролировали различными способами.

Экспериментально установлено, что модифицирование при ЭТААС определении ртути, мышьяка и селена имеет ряд преимуществ: сигнал становится симметричным, увеличивается угол наклона градуировочного графика, снижается C_{min}, улучшаются метрологические характеристики метода. На примере ЭТААС определения ртути в растворах окислителей (0,1Н $KMnO_4$, 0,1Н H_2SO_4, 1 мг/мл Au (III) и др.) проведено сопоставление результатов анализа при разных способах введения модификаторов, из которых наиболее эффективным оказался прием электроосаждения металлического палладия.

Срок службы металлизированных кювет увеличивается до 100 и более операций при определении ртути, селена и мышьяка в растворах, содержащих окислители.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-4119.2010.3 и молодых ученых МК-3021.2009.3, и гранта РФФИ 10-03-00935-а.

AbsN_65

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

Дальнова О.А., Ширяева О.А., Карпов Ю.А.

ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва, dalnova@giredmet.ru

Основными источниками получения платиновых металлов служат первичное и возвратное (вторичное и техногенное) сырье. Ко вторичному сырью относятся отходы изделий, предназначенные для переработки (контейнерные материалы, электронный лом, дезактивированные автомобильные катализаторы и др.). Техногенное сырье - это минеральные вещества, представляющие собой отходы горного, обогатительного, металлургического и других производств и пригодные по количеству и качеству для промышленного использования (шламы, шлаки, хвосты). Принимая во внимание высокую стоимость платиновых металлов, значительные их содержания в различных видах возвратного сырья (до $n \cdot 10^{-1}$ % масс.) и

большие объемы отходов, получение платиновых металлов из вторичного сырья – оптимальный путь решения актуальных проблем возобновляемости ресурсов. Эффективность процессов извлечения ПМ из отходов зависит от многих факторов, в том числе и от организации грамотного аналитического контроля технологических процессов. Для оценки эффективности извлечения ПМ используют методы контроля, обладающие высокой точностью, чувствительностью и селективностью. Метрологические показатели метода атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (ЭТААС), как правило, удовлетворяют техническим требованиям. Однако, для ряда объектов вторичного и техногенного сырья, содержащих ПМ на уровне меньше, чем 10^{-3} % масс. интерферирующие воздействия матрицы привносят значимый вклад в суммарную неопределенность результатов анализа.

Для снижения помех разработан способ сорбционного группового выделения и концентрирования ПМ с использованием S,N-содержащих гетероцепных сорбентов, синтезированных по реакции тиометилирования аминов. Проведено исследование сорбции ПМ S,N- содержащими гетероцепными сорбентами в солянокислой (0,1 – 4М HCl) и сульфатно-хлоридной средах в статическом режиме. Степень извлечения ПМ в солянокислых и хлоридно-сульфатных средах (3М HCl) не менее 99% при нагревании и времени контакта фаз до 40 минут, матричные компоненты (Cu, Ce, Ti, Zr, Al, Fe, Mg и др.) остаются в растворе. Показано, что в процессе сорбции S,N- содержащими гетероцепными сорбентами происходит восстановление платиновых металлов до низших степеней окисления. Емкость сорбентов сравнительно велика и составляет не менее 3 г/г для палладия, платины – 1 г/г.

Унифицирован способ анализа концентратов ПМ из твердой и жидкой фаз различных видов вторичного сырья при использовании различных способов пробоподготовки. Разработаны и аттестованы методики прямого атомно-абсорбционного ($n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-1}$% масс.) и сорбционно-атомно-абсорбционного ($n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-3}$ % масс.) определения платины, палладия, рутения, родия и иридия в образцах вторичного и техногенного сырья с применением S,N-содержащих гетероцепных сорбентов.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-4119.2010.3 и молодых ученых МК-3021.2009.3, и Роснауки ГК 02.740.11.0401.

AbsN_301

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ НА ПУЧКАХ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.

Дарьин А.В.[1], Золотарев К.В.[2], Ракшун Я.В.[2]
[1]*Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск*, avd@uiggm.nsc.ru
[2]*Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск*

В Сибирском центре синхротронного излучения, на базе накопителя ВЭПП-3 создана установка для проведения сканирующего микроанализа природных и искусственных образцов. В состав установки входит: монохроматор, фокусирующая рентгеновская оптика, сканер, полупроводниковый детектор, спектрометрический тракт. Однокристальный монохроматор Si(111) обеспечивает получение монохромного возбуждающего излучения в диапазоне энергий 12–24 кэВ. Этот диапазон энергий позволяет анализировать элементы от K до Mo по K-сериям и Tl – U по L-сериям.

Фокусирующая рентгеновская оптика служит для получения пятна засветки d~5-10 мкм, с фактором увеличением яркости ~1000-2000. Для эффективного использования линзы необходимо производить точную выставку линзы и настройку фокусного пятна на образец. Учитывая маленький угловой акцептанс линзы (около 0.1 градуса) необходимо очень точно ориентировать линзу по горизонтальному и вертикальному углам. Для осуществления всех этих юстировок было сконструировано юстировочное устройство. Общий вид устройства с линзой показан на рис.1.

Рис.1 *Общий вид устройства с линзой.*

Рис.2 *Сканер*

Сканер (рис.2) позволяет перемещать образец относительно пучка СИ по одной угловой (в плоскости пучка) и трём линейным координатам. Перемещение перпендикулярное медианной плоскости падающего пучка СИ (ось Z) автоматизировано, перемещение по другим координатам (X, Y) и углу (φ) носит характер подстроечных и осуществляется при помощи ручных микровинтов. Максимальное перемещение по оси Z составляет 320мм. Максимальное перемещение по оси X вдоль направления пучка составляет +/- 10мм, по оси Y +/- 2мм. Результаты исследований показали, что сканер обеспечивает точность позиционирования образца ~5 мкм.

Для регистрации излучения был использован полупроводниковый Si(Li) детектор «XR-100CR» производства фирмы «AMPTEK inc» с энергетическим разрешением 180 эВ.

Пределы обнаружения для элементов с номерами 30–38 (Zn – Sr) при подборе оптимальной энергии возбуждения составляют ~0,3–0,5 г/т при загрузке спектрометрического тракта до 2 кГц и времени набора в точке 50 – 60 сек. Проведены измерения природных (ЖМК, донные осадки, дендро-керны) и искусственных образцов (синтетические алмазы).

Исследования поддержаны грантами Президиума СО РАН (ИП№92) и РФФИ №09-05-13505-офи_ц.

AbsN_6

МЕТРОЛОГИЯ В НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Дворкин В.И.

Институт нефтехимического синтеза РАН, Москв,. dvorkin@ips.ac.ru

В последние годы значительное развитие получила метрология химического анализа. Однако этот процесс мало затронул научные исследования, ведущиеся в России. Анализ публикаций в национальных журналах показывает, что многие исследователи не владеют в полной мере как современной терминологией в этой области, так и способами оценки

метрологических характеристик разрабатываемых ими методик химического анализа. Использование устаревшей либо нестандартной терминологии, некорректная оценка погрешностей затрудняют восприятие статей и отчетов, снижает их ценность.

Оценка метрологических характеристик при научных исследованиях, разработке оригинальных методик имеет свою специфику. Нормативные документы [1-3] достаточно полно определяют терминологию. Однако приведенные там алгоритмы (включающие доказательство правильности, оценку компонент прецизионности и т.д.) предназначены для аттестации методик - стадии, нужной в случае широкого их использования и наступающей (далеко не всегда) после научного исследования. Так, для оценки воспроизводимости методики в [1, 2] требуется проведения межлабораторного эксперимента, а также исчерпывающего исследования матричных эффектов, что невозможно и не нужно при поисковой работе. С другой стороны, в научных статьях для доказательства правильности разработанных методик часто используют метод «введено-найдено» без корректной оценки получаемых смещений, приводят оценки стандартного отклонения без указания условий и при недостаточном числе измерений и т.д. Очевидно незнание авторами статей методов и современной терминологии в области метрологии химического анализа.

Очень важной проблемой является также терминологический разнобой в учебниках и документах, связанный как с историческими причинами, так и с особенностями перевода англоязычных терминов.

Для исправления существующего положения нужно повышать уровень метрологических познаний ученых, работающих в области химического анализа. Достаточно быстрым и простым путем была бы подготовка авторитетных рекомендаций по метрологическим аспектам научных исследований в аналитической химии, описывающих как современную терминологию, так и выбор оцениваемых характеристик и способов их оценки в зависимости от конкретных ситуаций.

Литература

1. ГОСТ Р ИСО 5725-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений». М., Госстандарт России, 2002.
2. РМГ 61-2003 «ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки». ИПК Издательство стандартов, 2004.
3. ГОСТ Р 52361-2005 «Контроль объекта аналитический. Термины и определения». ИПК Издательство стандартов, 2005.

AbsN_221

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ ВОД С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНО-TiO_2

Дедков Ю.М.*, Кельина С.Ю.**
*Московский государственный областной университет, Москва
**Национальный университет кораблестроения, Украина, г.Николаев,
sk21@rambler.ru

Одним из узких мест экологического анализа вод является определение их окисляемости, которая характеризуется, в основном, двумя показателями – $ХПК_{Cr}$ и $ХПК_{Mn}$.

Основными недостатками арбитражной методики определения $ХПК_{Cr}$ является длительность анализа (~3 часа), использование дорогих (Ag_2SO_4) и токсичных ($HgCl_2$) реагентов, экстремальные условия определения и, как следствие, высокая квалификация исполнителя. $ХПК_{Mn}$ более экологически безопасный, но определяет, в основном, легкоокисляющиеся примеси, что не дает реального результата величины окисляемости.

В последнее время в литературе появились сведения об экспрессном, экологичном, недорогом и эффективном способе окисления органики в водах. Это окисление проводится в присутствии нано-TiO_2, играющего роль гетерогенного катализатора при УФ облучении (длина волны до 280 нм).

Как полупроводник, нано-TiO_2 характеризуется заполненной валентной зоной и пустой зоной проводимости. При облучении фотонами (λ = 185…390 нм), электроны из зоны валентности переходят в зону проводимости ($\bar{e}$), оставляя в зоне валентности положительные вакансии − дырки (h^+). Дырки − мощные окислители (E^0 достигает +3,5 В), способные окислить практически все органические вещества, встречающиеся в природных и сточных водах. Наряду с процессом фотогенерирования пар электрон-дырка, параллельно происходит их активная рекомбинация. Для предотвращения этого нежелательного процесса в систему вводится окислитель, который играет роль поглотителя (скейвинджера) электронов. Для этой цели применяются MnO_4^-(E^0=1,51 В), $Cr_2O_7^{2-}$ (E^0=1,36 В), O_2 (E^0=0,40 В) и др. Окисление дырками органических компонентов вод и восстановление окислителей фотогенерированными электронами происходят одновременно в стехиометрических соотношениях, поэтому, по изменению концентраций окисленной или восстановленной форм окислителя можно косвенно определить ХПК.

Высокая окислительная способность системы связана не только с образованием дырок, но также обусловлена наличием различных кислородсодержащих радикалов (например, ·OH, O_2^-·, HO_2·), которые образуются на освещенной ультрафиолетом поверхности TiO_2. Процессы могут быть описаны следующими уравнениями:

$TiO_2 + h\nu \rightarrow h^+ + \bar{e}$;

$h^+ + H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+$;

$\cdot OH + R \rightarrow \cdot\cdot\cdot \rightarrow CO_2 + H_2O$;

$h^+ + R \rightarrow \cdot\cdot\cdot \rightarrow CO_2 + H_2O$;

$O_2 + \bar{e} \rightarrow \cdot O_2^-$; $\cdot O_{2\,адс}^- + H^+ \rightarrow \cdot O_2H$;

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$;

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$,

где h^+ − дырка, R − органическое соединение.

Окисление пробы проводится при температуре 60…80°С, перемешивании суспензии катализатора и облучении УФ светом в течение 10-20 мин. Новые методы позволяют проводить анализ в мягких условиях, а их результаты хорошо кореллируют с результатами определения $ХПК_{Cr}$ и $ХПК_{Mn}$ традиционными методами.

AbsN_19

СОРБЦИЯ NI(II), CR(VI), V(V) И CU(II) ИЗ ОДНОГО РАСТВОРА И ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НА ТВЕРДОЙ ФАЗЕ С ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ

Дедкова В.П., Швоева О.П., Саввин С.Б

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва, savvin@geokhi.ru

Изучена возможность концентрирования ванадия, хрома, меди и никеля одновременной сорбцией в проточном режиме на двухслойном носителе из одной пробы и их определения методом диффузной отражательной спектроскопии. Носитель представляет собой полиакрилонитрильное волокно (ПАНВ), наполненное ионообменником.

Волокнистые ионообменники являются весьма удобным, механически и химически стойким материалом в качестве твердой фазы в сорбционно-спектроскопических и тест-методах определения. Они представляют собой бесцветное или слабоокрашенное тонкое полиакрилонитрильное нетканое полотно, наполненное тонкодисперсным ионообменником. Материалы устойчивы в диапазоне от сильнокислых сред до слабощелочных, имеют хорошие кинетические и ионообменные характеристики, удобны в работе. Их можно использовать для концентрирования и определения элементов как в динамических, так и в статических условиях. Волокнистые материалы, наполненные различными ионообменниками можно накладывать друг на друга в проточной ячейке или перемешивать в анализируемом растворе, выполняя одновременную сорбцию различных элементов. Таким образом удается существенно повысить экспрессность определения. С другой стороны, на одном диске носителя можно

сконцентрировать 2 - 3 элемента с последующим определением каждого из них реакцией на твердой фазе с подходящим органическим реагентом.

Настоящая работа посвящена изучению возможности избирательного определения ванадия, хрома, никеля и меди из одной пробы. Использовали одновременную сорбцию на двухслойном носителе. Один слой наполнен анионообменником АВ-17 (ПАНВ-АВ-17), другой слой – катионообменником КУ-2 (ПАНВ-КУ-2). Метод основан на одновременном концентрировании ванадия и хрома на первом диске и никеля и меди на втором прокачиванием анализируемого раствора через два диска в проточной ячейке. После завершения сорбции диски разъединяли на две ячейки и на ПАНВ-АВ-17 последовательно определяли ванадий и хром, а на ПАНВ-КУ-2 – никель и медь прокачиванием соответствующих органических реагентов и растворов маскирующих веществ. На диске ПАНВ-АВ-17 вначале определяют ванадий 8-гидроксихинолин-5-сульфокислотой в 0,1 М HCl и затем хром 1,5-дифенилкарбазидом; комплекс ванадия разрушают 0,5 М H_2SO_4 и аскорбиновой кислотой. На диске ПАНВ-КУ-2 последовательно определяют никель диметилглиоксимом и медь диэтилдитиокарбаминатом натрия; комплекс никеля разрушают 1 М HCl. Определены факторы селективности. Разработана методика сорбционно-спектроскопического определения в динамическом режиме (мкг/мл): 0,01 – 0,05 (V); 0,002 – 0,015 (Cr); 0,02 – 0,10 (Ni) и 0,02 – 0,15 (Cu) при совместном присутствии. Приведены результаты анализа модельных растворов при различном соотношении элементов, s_r<0,2. Пределы обнаружения составляют (нг/мл): 5; 2; 10 и 20, соответственно для ванадия, хрома, никеля и меди.

AbsN_260

ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ И N-СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ.

Дедов А.Г., Перевертайло Н.Г., Левченко Д.А., Белоусова Е.Е.

РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, Москва, genchem@gubkin.ru; zgodko@rambler.ru

Сохранение окружающей среды – главный вызов нашего времени. Россия является одним из лидеров по запасам нефти, газа и крупнейшим производителем нефтепродуктов, в том числе моторных топлив. Для окружающей среды крайне важно, чтобы энергоносители отвечали современным экологическим и техническим требованиям. Разработка фундаментальных основ современной диагностики энергоносителей и создание на их основе принципов их мониторинга – задача первостепенной важности.

Качество энергоносителей в максимальной степени оказывает влияние на окружающую среду и здоровье людей [1]. Около 90% вредных выбросов в атмосферу в мегаполисах – выбросы от автотранспорта. Выбросы от низкосортного бензина многократно превышают таковые от высокосортного. Крайне вредно для окружающей среды использование суррогатного (фальсифицированного) бензина. В этой связи важное место занимает разработка тест-методов контроля качества топлив.

Металлсодержащие октанповышающие присадки являются популярными фальсифицирующими добавками к топливу. Как правило, металлсодержащие присадки используют в сочетании с другими неблагоприятными для окружающей среды органическими соединениями, например N-метиланилином.

Для оперативного контроля качества покупаемого топлива, в частности товарного бензина, нами уже были разработаны индикаторные тесты для определения содержания соединений железа и свинца [2-3].

В данной работе представлен вариант экспресс-теста, позволяющий проводить одновременное определение в бензине соединений Fe, Mn, а также N-метиланилина.

Разработанный экспресс-тест выполнен из модифицированного материала на основе неорганических сорбентов. Компоненты материала взаимодействуют с соединениями Fe, Mn, а также N-метиланилином, образуя окрашенные соединения. По характеру окрашивания можно судить о том, какая именно добавка содержится в топливе.

Предлагаемый экспресс-тест позволяет в течение 1 минуты определять наиболее используемых металлсодержащих и N-содержащих октанповышающих добавок в товарном топливе.

Проект выполнялся при поддержки РФФИ (проект РФФИ 07-03-12140-офи), а также Минобразования (гос. контракт П 2267 от 13.11.2009г.).

Литература

1. А.Г. Дедов, Партнеры и конкуренты, 2006, №5, с. 25-28, №6, с. 26-29.
2. Патент 2339943 Россия. МПК G 01 N 33/22 31/22 21/78.
3. Патент 2339942 Россия. МПК G 01 N 33/22 31/22 21/78.

AbsN_155

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ФЛУОРЕСЦЕНЦИЮ N,N-ДИ(2-КАРБОКСИЭТИЛ)-3,4-КСИЛИДИНА

Дедюхина Е.В.[1], Печищева Н.В.[1], Неудачина Л.К.[2], Шуняев К.Ю.[1]

[1]*Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург*, dedyukhina@gmail.com
[2]*Уральский государственный университет, Екатеринбург*

Ранее нами был обнаружен эффект интенсификации флуоресценции протонированной формы N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидина (3,4-КДК) в присутствии избытков ионов цинка(II) при 77 К [1]. Предположительно, причиной данного эффекта является уменьшение взаимодействия реагента с водой вследствие сегрегации примесей при образовании льда. При комнатной температуре подобная изоляция реагента от воды возможна с помощью ПАВ.

В данной работе была изучена флуоресценция 3,4-КДК в присутствии растворов ПАВ различной природы в кислой среде. Результаты представлены в таблице 1. В присутствии неионогенного (Тритон Х-100) и анионного (додецилсульфат натрия) ПАВ происходит увеличение интенсивности флуоресценции протонированной формы 3,4-КДК, причем Тритон Х-100 вызывает батохромное смещение спектров флуоресценции реагента. Катионные ПАВ - цетилтриметиламмоний бромид (ЦТМАБ) и цетилпиридиний хлорид (ЦПХ) - тушат флуоресценцию 3,4-КДК.

Таблица 1. Флуоресценция $1\cdot10^{-4}$ М 3,4-КДК (R) в присутствии ПАВ и ионов цинка(II) ($C=2\cdot10^{-3}$ М), Т=298 К

ПАВ	pH	R, $\lambda_{возб}/\lambda_{исп}$, нм	R+ПАВ, $\lambda_{возб}/\lambda_{исп}$, нм	$I_{фл\ R}$+ ПАВ / $I_{фл\ R}$	$I_{фл\ R}$+ПАВ+Zn / $I_{фл\ R}$+ПАВ
Тритон Х-100, $C=9{,}6\cdot10^{-4}$ М	1	214/286	274/300	6,0	1,1
	4			20	1,0
	6			60	0,9
Додецилсульфат натрия, $C=9{,}6\cdot10^{-3}$ М	1		214/286	1,5	1,0
	4			3,0	0,4
ЦПХ $C=8\cdot10^{-4}$ М	1		222/286	0,1	1,2
	4			0,02	1,8
	6			0,03	7,5
ЦТМАБ $C=9{,}6\cdot10^{-4}$ М	1		217/286	0,7	1,0
	4			0,2	1,5
	6			0,1	5,0

Также изучено влияние избытков ионов цинка(II) на флуоресценцию 3,4-КДК в присутствии различных ПАВ при pH=1-6. Обнаружено, что только в присутствии катионных ПАВ ($C_{ПАВ}$=ККМ) ионы цинка вызывают увеличение интенсивности флуоресценции протонированной формы 3,4-КДК, установлено, что оно максимально при pH=6. В отсутствии

ПАВ ионы металла практически не влияют на флуоресценцию реагента при комнатной температуре.

Получена линейная зависимость интенсивности флуоресценции 3,4-КДК от концентрации ионов цинка(II) (в диапазоне 10-130 мг/дм^3) при pH=6 в присутствии ЦТМАБ, который в гораздо меньшей степени, чем ЦПХ, тушит флуоресценцию реагента. Зависимость может быть использована для разработки методики количественного химического анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума УрО РАН (программа 09-П-3-1022).

Литература

1. E. Dedyukhina, O. Evdokimova, N. Pechishcheva, L. Neudachina, K. Shunyaev // Book of abstracts «The 11th International Conference on Methods and Applications of Fluorescence: Spectroscopy, Imaging and Probes». Budapest, 6-9 September, 2009 . P. 217.

AbsN_297

РАЗРАБОТКА АНАЛИЗА И СПОСОБА ОЧИСТКИ СОЛЕЙ ЦИРКОНИЯ

Домбровская М.А., Лисиенко Д.Г., Куранова О.В.

ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет-УПИ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», г. Екатеринбург, lisienko@dpt.ustu.ru

В настоящее время цирконий и его сплавы находят широкое применение в различных отраслях промышленности (металлургия, атомная энергетика, машиностроение и др.), что связано с совокупностью химических, физических и механических характеристик. Свойства циркония существенно зависят от содержания примесей, для определения которых наиболее широко применяют методы эмиссионного спектрального анализа. Градуировку аппаратуры осуществляют с использованием стандартных образцов (СО) состава, матричным материалом которых служит оксид циркония с содержанием контролируемых примесей на уровне (10^{-6}-10^{-5})%. Расширение круга контролируемых элементов и снижение концентрации потребовало создания комплекта ГСО с аттестованным содержанием 21 элемента. Целью исследований явились разработка методики определения концентрации аналитов в растворах солей циркония методом масс-спектрометрии и выбор способа очистки оксикарбоната и хлорида циркония – исходных соединений для получения оксида циркония особой чистоты.

Разработана методика определения примесей в растворах соединений циркония методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. С целью устранения изобарных наложений из-за большого числа образующихся одно-, двухзарядных и полиатомных ионов, содержащих цирконий, аналиты и аргон, выбраны изотопы контролируемых элементов, свободные от интерференций, или использована межэлементная коррекция по алгоритму программного обеспечения масс-спектрометра Elan 9000 фирмы Perkin Elmer. Изучены и оптимизированы некоторые операционные параметры спектрометра (поток распыляющего газа, мощность генератора). Выбрана концентрация основного компонента в анализируемом растворе, составляющая 1 г/дм^3.

Оценены метрологические (повторяемость, воспроизводимость и правильность) и информационные (предел обнаружения) характеристики методики. Установлено, что характеристики повторяемости и воспроизводимости методики в изученном концентрационном диапазоне (1 – 10 мкг/дм^3) не зависят от содержания аналитов. Для подавляющего большинства элементов относительный предел обнаружения в пробе составляет (10^{-6}-10^{-5})%, что в 10-100 раз меньше, чем в методе фракционной дистилляции.

На основании опыта предшествующей работы по приготовлению действующего комплекта СОЦ-17 ГСО 2376-82/2380-82 предпочтение было отдано перекристаллизации оксихлорида циркония, получаемого после растворения исходных солей. Выбран объем концентрированной кислоты для осаждения оксихлорида, соответствующий молярному соотношению с цирконием, равному 4:1. Показано, что наибольшую эффективность обеспечивает двукратная перекристаллизация. Оценена степень очистки, достигающая для подавляющего большинства элементов 200. Для очистки от ниобия была опробована

экстракция трибутилфосфатом (ТБФ). Оптимизированы условия процесса по кислотности исходного раствора соли циркония, виду разбавителя ТБФ, концентрации ТБФ в разбавителе, соотношению объемов фаз и кратности экстракции. С учетом эффективности очистки сформулированы требования к чистоте первичных солей.

AbsN_182

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ТКАНЯХ И ОРГАНАХ МЫШЕЙ-ОПУХОЛЕНОСИТЕЛЕЙ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

О.В. Дементьева[1], М.Е. Карцева[1], М.А. Филиппенко[1], Э.М. Седых[2], Л.Н. Банных[2], Р.И. Якубовская[3], А.А. Панкратов[3], В.М. Рудой[1]

[1]*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*, dema_ol@mail.ru

[2]*Учреждение Российской академии наук Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского*

[3]*Московский научно-исследовательский онкологический институт им. П.А. Герцена, Москва*

Интенсивное развитие нанотехнологий обуславливает все большее проникновение наноразмерных частиц в повседневный обиход человека. Они широко используются для создания различных устройств нового типа, в медицине, косметологии и других областях. В связи с этим возникают и новые аналитические задачи, которые в первом приближении можно разбить на две группы. Первая из них связана с получением различных наночастиц (в том числе и композитных) и включает оценку полноты протекания реакции на каждой стадии их синтеза, определение состава конечного продукта и т.д. Вторая состоит в исследовании динамики распределения и селективного накопления наночастиц в тканях и органах живых организмов. Эта информация является принципиально важной как при использовании наночастиц для диагностики и терапии различных заболеваний (поскольку с ее помощью можно определить оптимальные дозу и время воздействия на пораженный орган), так и с точки зрения оценки их потенциальной токсичности.

Композитные частицы с диэлектрическим ядром и металлической нанооболочкой являются высокоэффективными термосенсибилизаторами импульсной лазерной гипертермии злокачественных новообразований. Целью представленной работы является разработка и реализация методики определения фармакокинетики таких композитных частиц после их внутривенного введения мышам-опухоленосителям в виде коллоидного раствора.

Основные результаты работы заключаются в следующем.

Предложены и успешно апробированы атомно-абсорбционные методики (ЭТААС и ПААС) определения золота и серебра, присутствующих в пробах в виде индивидуальных наночастиц, а также композитных частиц SiO_2-ядро/Ag-оболочка.

Впервые получена количественная информация о динамике перераспределения композитных частиц SiO_2-ядро/Ag-оболочка, конъюгированных с молекулами тиолированного полиэтиленгликоля, в тканях и органах мышей после их внутривенного введения в виде коллоидного раствора. Установлено, что частицы такого конъюгата, введенные мышам-опухоленосителям, характеризуются достаточно длительным пребыванием в кровотоке, о чем свидетельствует, в частности, их постепенное накопление в опухоли во всем изученном временном диапазоне (от 5 мин до 24 ч). В то же время, результаты количественного анализа тканей и органов здоровых мышей на содержание серебра спустя разное время после введения коллоидного раствора конъюгата свидетельствуют, что за 9 месяцев частицы конъюгата практически полностью выводятся из организма.

Работа выполнена в рамках НТП «разработка и практическое освоение в здравоохранении новых методов и средств профилактики, диагностики и лечения онкологических, инфекционных и других опасных заболеваний» на 2007–2009 гг.

AbsN_91

СТРАТЕГИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОГРАММЫ IONCHROM

А.М.Долгоносов, А.Г.Прудковский, Н.К.Колотилина

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва, amdolgo@mail.ru

Задачу оптимизации хроматографического анализа можно поставить следующим образом: требуется так построить ход анализа, чтобы кратчайшим путем с использованием доступного оборудования получить необходимую информацию об объекте. Для ее решения разработан новый теоретический подход. Он включает в себя программное обеспечение для математического моделирования IONCHROM и методологию анализа сложных смесей.

Программное обеспечение базируется на известной теории динамики сорбции и на физико-химических исследованиях авторов в области ионной хроматографии; оно позволяет:

а) произвести априорный расчет хроматограммы, используя параметры образца и системы (прямая задача),

б) выбрать оптимальные условия для разделения заданной смеси (оптимизация разделения),

в) найти неизвестные параметры, используя экспериментальную хроматограмму и известные параметры системы (обратные задачи).

Предложена классификация объектов анализа. Существует два больших класса ионных смесей: базовые и сложные смеси. Базовые смеси в отличие от сложных смесей анализируются без потери полезной информации; в этом случае постановка обратной задачи математического моделирования корректна. Существуют специальные методы для преобразования различных сложных смесей в базовые. Формула анализа соотносит определенный набор таких методов типу сложной смеси. Ниже предложена схема анализа с использованием адекватного математического моделирования.

AbsN_201

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ (II) В ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ.

Дударева Г.Н

Иркутский государственный технический университет, г.Иркутск,
gndudareva@mail.ru

Повышение требований к качеству технической воды, необходимость выполнения экологических норм для сбрасываемым стоков, в ряде случаев переход к использованию очищенных сточных вод в системах замкнутого оборотного водоснабжения предприятий требует применения после общепринятых способов грубой очистки образовавшихся стоков дополнительных физико-химических методов, обеспечивающих более качественный анализ компонентов и более полное удаление загрязняющих веществ.

В работе исследовано сорбционное извлечение ионов никеля (II) из производственных сточных вод с помощью углеродного сорбента Сибунит-1. Сорбент представляет собой черный гранулированный материал с насыпной плотностью около 500 г/дм^3 и фракционным составом 1,4÷2,0 мм. Сорбцию никеля (II) проводили в статических условиях. Время сорбции составляло от 30 до 60 мин**.** При оптимальном значении pH 6-9 сорбционная ёмкость сорбента по иону никеля (II) равна 22 мг/г. Совместно с никелем частично сорбировались медь (II), цинк (II), железо (III). Десорбцию извлеченных сорбентом металлов проводили 1 М соляной кислотой. Указанная сорбционная ёмкость позволяет извлекать перечисленные ионы металлов из производственных сточных вод цеха промывки колесных пар локомотивного депо до значений предельно-допустимых сброса (ПДС) и устранить, в частности, сверхнормативные платежи за загрязнение окружающей среды.

Последующее экстракционно-фотометрическое определения содержания никеля (II) в смеси осуществляли с помощью избирательного к ионам никеля (II) реагента 2-(4-метоксибензоил)-4-(2-нитрофенил)-ацетгидразидина (АГ). Реакция комплексообра-зования протекает в водно-ацетоновой среде с объёмным содержанием ацетона не менее 20%. В интервале pH 8,0-9,5 происходит образование соединения синего цвета с соотношением Ni:АГ=1:1. Комплексное соединение хорошо извлекается в полярные органические растворители, например бутанол. За счет экстракции возможно значительное повышение чувствительности определения никеля (II). Изучение избирательности предлагаемой реакции показало, что в оптимальных условиях проведению реакции не мешают 2000-кратное количество алюминия, цинка, 300-кратное – железа (III), 150-кратное – марганца (II), 10-кратное – меди (II).

В условиях проведения реакции максимум полосы поглощения реагента находится при $\lambda_{макс}$=440 нм, комплексного соединения $\lambda_{макс}$=590 нм. Присутствие органического растворителя с низкой диэлектрической проницаемостью - ацетона, хорошо смешивающегося с водой, позволяет повысить чувствительность определения никеля за счет увеличения молярного коэффициента погашения комплекса и избирательности за счет уменьшения влияния на взаимодействие сопутствующих ионов. Кроме того, присутствие органического растворителя приводит к батохромному смещению максимума полосы поглощения комплекса и увеличению контрастности реакции. Сочетание стадий сорбции–десорбции и экстракции в органический растворитель повышает чувствительность определения никеля (II) до 0,03 мкг/мл.

AbsN_61

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ПРОБОПОДГОТОВКИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ НЕЙТРАЛИЗАТОРОВ

А.В.Дьячкова, А.Д.Кириллов, Т.М.Малютина

ОАО «Гиредмет», г.Москва, anna_d@giredmet.ru

Отработанные каталитические нейтрализаторы (катализаторы), содержащие платину, палладий и родий, являются одним из важнейших видов вторичного сырья для получения металлов платиновой группы (МПГ). Указанные металлы являются весьма дорогостоящими, поэтому совершенствование методик определения МПГ в катализаторах является актуальной задачей.

Целью настоящего исследования являлась разработка усовершенствованных методик определения платины, палладия и родия в отработанных автомобильных катализаторах (АК), сочетающих подготовку проб в открытых и закрытых системах с последующим определением указанных элементов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП).

В данной работе проведены систематические исследования разложения проб отработанных АК в открытых системах, включающие четыре различных способа кислотного разложения проб и два способа химической пробоподготовки, сочетающие сплавление проб с последующим растворением полученного плава в смесях минеральных кислот.

Для тех случаев, когда кислотное вскрытие в открытых системах не позволяет достичь полного перевода определяемых металлов в раствор, предложено проводить разложение проб в закрытых системах при повышенных температуре и давлении с применением аналитических автоклавов с резистивным и микроволновым нагревом. При использовании автоклавов процесс разложения проб осуществляется в более жестких условиях, что позволяет повысить эффективность вскрытия пробы, ускорить переведение трудновскрываемых проб в раствор и сократить количество используемых реагентов. Исследованы различные способы кислотного разложения проб в закрытых системах; полнота перевода МПГ в раствор проверена путем анализа остатка после кислотного растворения и сопоставления с результатами анализа, полученными при полном разложении пробы. Изучена зависимость степени перевода компонентов пробы в раствор от температуры, длительности разложения и соотношения реагентов.

Определение платины, палладия и родия проводили на плазменном спектральном анализаторе JY-38P фирмы Jobin Yvon (Франция). Для определения платины выбрана аналитическая линия 265,94 нм, для определения палладия – 363,47 нм, для определения родия – 343,50 нм. Изучено влияние кислот, используемых при разложении проб АК, на аналитические сигналы платины, палладия и родия. Градуировка выполнялась по растворам определяемых элементов, соответствующим кислотности анализируемых растворов.

На основании проведенных исследований предложена методика анализа проб отработанных АК, сочетающая разложение проб в открытой системе последовательно в серной кислоте и смеси концентрированных хлористоводородной и азотной кислот в соотношениях 1:7,5:2,5 с последующим определением платины, палладия и родия методом АЭС-ИСП.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-4119. 2010.3 и Федерального агентства по науке и инновациям (ГК № 02.552.11.7067; ГК № 02.740.11.0401).

AbsN_219

РАЗРАБОТКА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕНИЯ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОДУКТАХ С ОТДЕЛЕНИЕМ МОЛИБДЕНА ОСАЖДЕНИЕМ

Евдокимова О.В., Печищева Н.В., Романова Н.Б., Шуняев К.Ю.

Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Evdokimova_olga_@mail.ru

Определение рения в материалах металлургического производства до настоящего времени остается актуальной задачей, для решения которой используются многие методы аналитической химии. Одним из наиболее эффективным и современным методом является атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Достоинством АЭС-ИСП является высокая стабильность и воспроизводимость, практическое отсутствие химических влияний. Однако из-за сложности состава большинства металлургических образцов анализ на рений осложняется тем, что спектры сопутствующих элементов и элементов основы (вольфрам, медь, молибден) частично перекрывают спектры рения.

В связи с потребностью определения рения в продуктах металлургического производства в практике лаборатории аналитической химии ИМЕТ УрО РАН авторами разработана методика определения рения в медных и молибденовых рудах, концентратах, хвостах методом АЭС-ИСП.

В качестве объектов исследования и анализа использовались стандартные образцы предприятия «Механобр» (Санкт-Петербург) - концентраты руды медно-молибденовой, а также молибденсодержащие кеки, медные концентраты. Для отделения молибдена как основного мешающего компонента при определении рения были выбраны два осадителя: $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Проведенные исследования показали, что наиболее предпочтительным осадителем молибдена является $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, с помощью которого удалось отделить основную часть молибдена из растворов. Измерения проводили на атомно-эмиссионом спектрометре с индуктивно-связанной плазмой «OPTIMA 2100DV» фирмы PerkinElmer.

Было проведены исследования нескольких длин волн эмиссии рения с разной чувствительностью и взаимным влиянием элементов (227,525 нм и 221,426 нм). Полученные данные показали, что при больших содержаниях молибдена в исследуемых пробах предпочтительна длина волны 227,525 нм.

При разработке методики разложение проб проводили сплавлением навески пробы (около 1 г) в корундовых тиглях с пероксидом натрия при 800°С, затем плав выщелачивали горячей водой (при этом рений переходит в раствор в виде перренат-ионов). Затем из полученных после выщелачивания растворов проводили отделение молибдена путем осаждения его в виде молибдата кальция в щелочной среде. Раствор с осадком фильтровали через фильтр «синяя лента», промывали горячей водой. Полученные фильтраты подкисляли азотной кислотой и переводили на конечный объем. Измерения проводили на спектрометре при длине волны, выбранной в зависимости от содержания молибдена в исследуемых растворах. Методика позволяет определять рений в диапазоне 0,0010%-0,04%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума УрО РАН (программа 09-П-3-1022).

AbsN_75

ИНВЕРСИОННАЯ КУЛОНОМЕТРИЯ: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА

Ермаков С.С.

Санкт-Петербургский государственный университет, director@cdop.chem.spbu.ru

К настоящему времени предложено несколько вариантов инверсионных электрохимических методов, не требующих концентрационной градуировки. К ним относятся

инверсионная вольтамперометрия с пористыми электродами, «безградуировочный» вариант инверсионной хронопотенциометрии, «динамическая кулонометрия»

В основу «безградуировочного» инверсионно-вольтаперометрического метода положены принципы инверсионной вольтамперометрии и потенциостатической кулонометрии. Для определения концентрации анализируемого вещества предлагаемым методом требуется, используя ИВА-измерения найти количество электричества Q_{∞}, необходимого для полного электрохимического превращения аналита на электроде. Далее, количество определяемого вещества может быть рассчитано по закону Фарадея. Значение Q_{∞} может быть найдено как по формуле Мейтса (1), так и с использованием для расчетов, предварительно определенной, кулонометрической константы электрохимической ячейки (2):

$$Q_{\infty} = \frac{Q_2^2 - Q_1 Q_3}{2Q_2 - (Q_1 + Q_3)} \quad (1)$$

$$Q_{\infty} = \frac{Q_t}{1 - e^{-k \cdot t_э}} \quad (2)$$

где: Q_1 , Q_2, Q_3, - количества электричества, затраченные на электропревращение вещества за время t_1, t_2 и t_3, соответственно, причем: $(\Delta t_2 - \Delta t_1) = (\Delta t_3 - \Delta t_2)$,Q_t – количество электричества, затраченное на превращение вещества за время предэлектролиза $t_э$, k – кулонометрическая константа электрохимической ячейки. Из рассмотрения уравнений (1) и (2) следует, что недостатком первого варианта метода является необходимость проведения как минимум трех измерений, что значительно увеличивает продолжительность анализа. Однако, с другой стороны, использование формулы Мейтса не требует предварительного определения *k*. Второй вариант метода является более экспрессным, но требует предварительного определения кулонометрической константы каждого аналита в данной электрохимической ячейке. Проведена экспериментальная проверка двух вариантов метода на примере определения меди, кадмия, свинца, цинка, ртути и мышьяка в модельных растворах и природных водах на ртутно-графитовом пленочном, золотом и золото-графитовом пленочном электродах.

Изучены зависимости скорости изменения концентрации аналита от времени электролиза, объема раствора, скорости и гидродинамического режима перемешивания и площади рабочего электрода. Для ртутно-графитового электрода изучены зависимости аналитического сигнала от концентрации ртути в растворе. Рассчитаны кулонометрические константы электрохимических ячеек для различных условий измерений и аналитов, найденные значения использованы для расчета концентраций определяемых веществ. Показано, что метод особенно эффективен при использовании screen-printed электродов и малых объемов раствора.

AbsN_123

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНО И МИКРОЧАСТИЦ СИЛИКАГЕЛЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВРАЩАЮЩИХСЯ СПИРАЛЬНЫХ КОЛОНОК РАЗЛИЧНОЙ КОНСТРУКЦИИ

Ермолин М.С., Федотов П.С.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва,
mihail.ermolin@gmail.com

Разделение нано и микрочастиц необходимо не только при решении задач биохимии, биофизики, химической технологии, но и для экологического мониторинга объектов окружающей среды (почв, донных отложений, природных вод). Проточное фракционирование в поперечном силовом поле (ПФП) является весьма эффективным методом разделения и определения ряда физических параметров макромолекул и частиц. Концентрационное распределение компонентов анализируемого объекта в поперечном силовом поле (центробежном, электрическом, магнитном, барическом и т.д.) и воздействие неоднородного потока жидкости-носителя приводят к дифференцированной миграции частиц и макромолекул в узком щелевидном канале, обеспечивающей их разделение.

Недавно были сформулированы основные принципы новой альтернативной схемы проточного фракционирования микрочастиц в поперечном поле центробежных сил во вращающихся спиральных колонках (ВСК) [1], позволяющей разделять частицы полидисперсного образца массой до 500 мг (допустимая масса анализируемой пробы в традиционном ПФП – 1 мг). В настоящей работе проведено сравнительное изучение закономерностей поведения частиц размером менее 1 мкм в традиционной цилиндрической ВСК, а также в имеющих симметричные выступы конусовидной и цилиндрической колонках. Согласно теоретической модели, данная конструкция колонок обеспечивает благоприятные условия для эффективного разделения наночастиц. На примере модельных образцов силикагеля размером 150-900 нм изучено удерживание и фракционирование частиц при различных рабочих параметрах ВСК трех типов. Сделана оценка влияния направления вращения колонки, направления и скорости прокачивания жидкости-носителя на миграцию частиц. Установлено, что фракционирование частиц следует проводить при ступенчатом увеличении скорости потока жидкости-носителя. Выбраны и оптимизированы условия удерживания и элюирования сферических частиц стандартных образцов силикагеля «150 нм», «400 нм» и «900 нм» в конусовидной и цилиндрических колонках особой конструкции. Установлено, что применение цилиндрической колонки позволяет сократить время эксперимента, повысить разрешение пиков и таким образом добиться чистоты выделяемых фракций.

Показана принципиальная возможность использования ВСК при анализе и наработке монодисперсных стандартных образцов частиц. В частности, в конусовидной ВСК проведено отделение сферических частиц силикагеля диаметра 900 нм от присутствующих в стандартном образце *(Polysciences Inc.)* примесей мелких (100-200 нм) частиц, а также частиц несферической формы размером 1-2 мкм. Выделенные фракции охарактеризованы методом электронной микроскопии.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (проекты №№ 07-03-00539, 10-03-00101-а, 10-03-00175-а) и программы № 20 Президиума РАН.

Литература

1. Федотов П.С., Кронрод В.А., Катасонова О.Н. Моделирование движения твердых частиц в потоке жидкости-носителя во вращающейся спиральной колонке // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 4. С. 349-356.

AbsN_64

АНАЛИЗ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ОКСИДОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Жерноклеева К.В., Семенова М.С., Барановская В.Б., Карпов Ю.А.

ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва, gkv@giredmet.ru

Уникальные физические и химические свойства редкоземельных металлов (РЗМ) способствуют их использованию в самых различных областях, таких как электронная и оптическая отрасли, информационные технологии, атомная промышленность, биомедицина, охрана окружающей среды, энергосбережение и др. Применение РЗМ во многом зависит от их чистоты, так как присутствие примесей негативно влияет на структуру и свойства материалов на их основе. Поэтому необходима разработка высокочувствительных, многоэлементных и экспрессных методов анализа высокочистых РЗМ и их соединений.

Для аналитического контроля чистых РЗМ и их оксидов применяют спектральный, рентгенофлуоресцентный, нейтронно-активационный, фотометрический, люминесцентный, полярографический и другие методы анализа. При этом наиболее информативным и универсальным является метод атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС). В качестве источника возбуждения спектра в основном применяют плазму дугового разряда и индуктивно-связанную плазму (ИСП). Эти высокотемпературные (3000-12000 ºС) источники, обеспечивая диссоциацию большинства соединений, атомизацию и возбуждение атомов и ионов около 60 элементов, позволяют достичь высокой чувствительности. Однако большинство методик анализа РЗМ и их оксидов разработано с использованием фотографического и фотоэлектрического способов регистрации. Это ограничивает выбор аналитических линий и, с учетом многолинейчатости эмиссионных спектров РЗМ, приводит к необходимости применения предварительного химического разделения и концентрирования, что усложняет процедуру анализа и может привести к снижению точности получаемых результатов.

Современные атомно-эмиссионные спектрометры с ИСП и полупроводниковым CID детектором благодаря одновременной регистрации большинства аналитических линий элемента, высокому разрешению, возможностью дополнительной программной и математической обработки аналитического сигнала для учета и коррекции спектральных интерференций позволяют анализировать материалы со сложными спектрами. Указанные преимущества делают использование метода ИСП-АЭС перспективным для определения примесей, в том числе редкоземельных (РЗП), в РЗМ и их оксидах.

В рамках данной работы исследованы аналитические возможности метода ИСП-АЭС определения примесей в РЗМ и их оксидах. Исследовано влияние на аналитический сигнал спектральных помех, оказываемых взаимным влиянием РЗП и матричным элементом. Выбраны наиболее свободные от наложений аналитические линии элементов. Оценены пределы обнаружения и определения примесей. Разработаны методики прямого ИСП-АЭС определения примесей в скандии, иттрии, гадолинии, диспрозии и их оксидах. По разработанным методикам выполнены анализы образцов высокочистых РЗМ и их оксидов. Для контроля правильности проведено сопоставление полученных результатов с результатами метода искровой масс-спектрометрии и аттестованными значениями стандартных образцов.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ для поддержки молодых российских ученых МК-3021.2009.3 и ведущих научных школ НШ-4119.2010.3 и Роснауки ГК 02.552.11.7067, ГК 01.648.11.3008, ГК 02.740.11.0401

AbsN_322

ПОРТАТИВНЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗАТОР УРАНА (VI) В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Жирков А.А., Погонин В.И, Романовская Г.И., Коротков А.С., Зевакин Е.А. Зуев Б.К.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г.Москва, vdomah@gmail.com

Разработан новый экспрессный недорогой люминесцентный прибор для проведения массового мониторинга состояния природных, питьевых и сточных вод на содержание урана (VI). Диапазон определяемых концентраций урана концентраций (VI) от 1 нг/л до 3 нг/мл; относительное стандартное отклонение 0,02. В основе работы прибора лежит предложенный ранее лазерно-люминесцентный метод [1], использующий принцип временной селекции люминесценции примесей и анализируемого компонента в сочетании с накоплением слабых повторяющихся сигналов при периодическом импульсном возбуждении. В новом приборе в качестве источника возбуждения использована компактная ксеноновая импульсная лампа, работающая с частотой 500 Гц, и портативный компьютер, обеспечивающий управление, сбор данных и их обработку. Прибор имеет размеры 320x90x250 мм, вес 2 кг, энергопотребление 10 Вт (без учета компьютера). Питание прибора может осуществляться как от сети, так и от автомобильной АКБ, что позволяет использовать данный прибор в полевых условиях.

Определение урана (VI) в растворах можно проводить как по внешнему стандарту (градуировочному графику), так и методом добавок. Выбор метода зависит от предполагаемого состава анализируемой пробы. Для проб неизвестного состава предпочтительнее использовать метод добавок, а для рутинных определений в пробах постоянного или мало меняющегося состава удобнее пользоваться методом внешнего стандарта. Объем пробы равен 5 мл. Единичный цикл измерения анализатора составляет 20 с, тогда как общее время анализа не превышает 3 – 5 мин.

С использованием созданного анализатора проведено определение урана (VI) в речной, ручьевой, озерной и талой воде среднего Тянь-Шаня, а также высокоминерализованной воде подземных источников. Результаты сопоставлены с независимым определением при помощи масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Литература

1. Romanovskaya G.I., Pogonin V.I., Chibisov. A.K. // Talanta, 1987. V. 34. №1. P.207-210
2. Погонин В.И., Романовская Г.И., Зуев Б.К. // Заводск. лаб. 2007. Т. 73. №11. С. 7.

AbsN_316

УВЕЛИЧЕНИЕ ДОСТОВЕРНОСТИ ОБНАРУЖЕНИЯ ЧИСЛА ПРИМЕСЕЙ В ВЫСОКОЧИСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ ПРИ СОЧЕТАНИИ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И КАПИЛЛЯРНОЙ ХРОМАДИСТИЛЛЯЦИИ

Жуховицкий А.А., Ревельский И.А, Чепелянский Д.А., Гуляев И.В.,
Ревельский А.И.*Химический факультет МГУ, Москва*, avmsu@mail.ru

Установление числа компонентов в сложных смесях органических соединений является первым и наиболее важным и трудным этапом исследований состава таких смесей. Следующим этапом является идентификация зарегистрированных компонентов и определение их содержания.

В смесях органических соединений число компонентов, в отличие от неорганического анализа смесей элементов, никогда заранее полностью неизвестно. Подавляющее большинство публикаций по анализу смесей органических соединений посвящено определению заданных соединений, либо обнаружению соединений, пики которых на хроматограммах, зарегистрированных универсальным детектором (ПИД, либо масс-спектрометрический детектор в режиме регистрации суммарного ионного тока) разделены между собой.

Наиболее сложной задачей даже при использовании высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии является обнаружение числа примесей в высокочистых органических веществах, в которых содержание основного компонента на порядок превышает содержание примесей, при этом пики примесей могут не разделяться или частично разделяться с пиком основного компонента. В последнем случае существенно снижается точность определения даже зарегистрированных компонентов. Незарегистрированные примеси снижают достоверность определения состава всей смеси.

Использование колонок различной полярности в некоторых случаях позволяет улучшить ситуацию, но в общем случае нет. Ввод большой пробы (1 мкл) на колонку резко ухудшает эффективность разделения. Применение хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС) с электронной ионизацией не позволяет выделить масс-спектры примесей на фоне основного компонента, т.к. требуется выключение катода при его выходе из колонки.

Актуальным является увеличение селективности обнаружения примесей в присутствии основного компонента при их регистрации универсальным детектором.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности решения такой задачи при off-line сочетании метода термической хромадистилляции (метода, предложенного А.А. Жуховицким [1]) с капиллярной газовой хроматографией.

Сочетание обеспечивали засчет сорбционного концентрирования примесей на выходе из хромадистилляционной колонки (более и менее летучих, чем основной компонент) и последующего их перевода в капиллярный хроматограф термодесорбцией в потоке гелия из картриджа с сорбентом.

Работу проводили при использовании собранного на базе термостата хроматографа модели 4130 прибора для хромадистилляции и газового хроматографа модели 5300 фирмы Carlo Erba с ПИД.

В качестве модельного вещества был взят н-додекан ($C_{12}H_{26}$) – стандартный образец для газовой хроматографии. Проводили прямой газохроматографический анализ (1 мкл) в режиме splitless, и анализ примесей, выделенных из хромадистилляционной колонки. Показано, что при таком сочетании было зарегистрировано 5 примесей, элюируемых из хроматографической колонки вместе с додеканом, при этом его содержание в смеси было уменьшено более чем в 10 раз. Эти примеси не могли быть зарегистрированы при использовании только газовой хроматографии.

Литература:

1. А.А. Жуховицкий, С.М. Яновский, В.П. Шварцман, И.А. Ревельский. Хромадистилляция // Журнал Физической Химии. 1975. Т. 49. С. 2954

AbsN_191

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ТЕСТ-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РОДИЯ

Загородникова С.А., Загородникова В.А., Хомутова Е.Г., Останина О.И.

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова, Москва, khomutova@mail.ru

Показана возможность определения родия по тест-методике, с использованием каталитической реакции окисления сульфарсазена периодатом с родием, как катализатором. Ранее эта реакция применена для определения родия в растворе [1]. Мы исследовали проведение ее на твердом бумажном носителе.

Протекание реакции можно наблюдать визуально и с помощью рефлектометра «Экотест-2040» при 430 нм.

Для изучения протекания реакции выбрали фон (0,05 г/л сульфарсазена) по сравнению с которым изменения окраски в ходе реакции были наиболее ярко выражены. Установлено, что некаталитическая реакция не протекает. Наилучший результат был получен при следующем порядке нанесения растворов реагентов на носитель: сульфарсазен, буферная смесь с pH=3,6, периодат калия. Для достижения наиболее высокого изменения зонального коэффициента отражения реакционной зоны бумаги в присутствии родия была использована сушка образцов. Сушка, кроме того, повышает повторяемость сигнала, по-видимому, за счет уменьшения хроматографического эффекта. Раствор родия наносили на подготовленный носитель, наблюдали уменьшение интенсивности окраски образца и через 3 минуты измеряли рефлектометром зональный коэффициент отражения.

В выбранных оптимальных условиях: концентрация сульфарсазена 0,05 г/л, периодат калия $1{,}7 \cdot 10^{-2}$ моль/л, pH=3,6. В диапазоне концентраций родия 0,4-2,0 мкг/мл градуировочная зависимость в координатах: зональный коэффициент отражения реакционной зоны бумаги - концентрация родия линейна и имеет вид $y=2{,}16x+47{,}04$.

Исследовали метрологические характеристики тест-метода. Трудность аттестации тест-методов заключается в том, что они относятся к полуколичественным методам, и метрологические характеристики, которые используют в оценке количественных методов, могут быть отнесены к ним условно. S_r=0,28. Тест-метод быстрый и работает при низких концентрациях родия, хотя и не обладает высокой точностью результатов.

Литература

1. Федорина Л.И., Левинсон Н.А., Рысев А.П., Хомутова Е.Г. Определение микроколичеств родия каталитическим методом. - Ж. аналит. химии, 1996, т.51, №5, с.518-520.

AbsN_325

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕТОДЫ ВСКРЫТИЯ МАСЛОРАСТВОРИМЫХ ПРОБ В ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

[1]Зайцев Н.К., [2]Осипова Е.А., [3]Игнатов В.И.

[1]РГУ нефти и газа им. Губкина, nk_zaytsev@mail
[2]МГУ им. М.В.Ломоносова
[3]ЗАО «Рубин», г. Москва

В то время как инверсионно-вольтамперометрическое определение тяжелых металлов в водорастворимых образцах является рутинным методом химического анализа, особенно в мелких и передвижных лабораториях, трудности минерализации масло- и жирорастворимых или загрязненных таковыми веществами проб настолько велики, что иногда приходится отказываться от инверсионно-вольтамперометрического окончания анализа.

Ранее нами были сопоставлены возможности двух альтернативных подходов – разбавление образцов водно-спиртовыми смесями, согласно Ю.А. Карбаинову, и разбавление

образцов композицией, содержащей неионогенное ПАВ (Тритон Х-100) и спирты (бутанол-1 или пентанол-1). Более эффективным оказался второй подход. С его помощью удалось перевести в водно-микроэмульсионную форму до 10% пищевого подсолнечного масла и методом инверсионной вольтамперометрии определить в нем содержание ионов свинца, кадмия и меди с использованием приема замены раствора без размыкания электрохимической цепи.

Тем не менее, проблема остается до конца нерешенной: результаты, получаемые с применением композиций ПАВ достаточно сильно зависят от природы углеродного материала и состояния поверхности индикаторного электрода, вплоть до того, что меняется качественный ход некоторых зависимостей. Это связано с тем, что процесс осложнен адсорбцией ПАВ на границе электрод-раствор.

В настоящей работе мы предлагаем третий подход: разбавление пробы концентрированным раствором уксусной кислоты. Поскольку уксусная кислота – сильный электрофил, она может служить хорошим разбавителем, например, таких объектов, как нефть. Подобный подход кроме вскрытия пробы открывает дополнительные возможности для проведения вольтамперометрического анализа. Присутствие уксусной кислоты в анализируемом растворе не уменьшает обратимости электродных процессов с участием ионов тяжелых металлов, но меняет их механизм. Например, удается разделить пики олова и свинца на инверсионных вольтамперограммах. Обсуждается применение такого подхода к определению различных ионов металлов.

AbsN_28

ЛАБОРАТОРНЫЕ АНАЛИЗАТОРЫ ЭКОТЕСТ-АВЛ ПРОИЗВОДСТВА НПП «ЭКОНИКС» И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Зайцев П. М., Сурмелева К. В., Красный Д. В.
Научно-производственное предприятие «Эконикс», г. Москва

Научно-производственное предприятие «Эконикс» разработало электрохимический лабораторный анализатор ЭКОТЕСТ-АВЛ, представленный в трех модификациях, предназначенный для использования в научно-исследовательских, промышленных и других лабораториях аналитического контроля. Модификация ЭКОТЕСТ-АВЛ-В представляет собой вольтамперометрический анализатор, основным рабочим режимом которого является метод квадратно-волновой прямой и инверсионной вольтамперометрии. Технические характеристики данной модификации: поляризующее напряжение от –2,4 до +2,4 В, рабочий диапазон тока от –500 до 500 мкА и скорости развертки потенциала в обоих направлениях от 1 до 100 мВ/с. Модификации ЭКОТЕСТ-АВЛ-П1 и ЭКОТЕСТ-АВЛ-П2 представляют собой универсальный потенциостат / гальваностат с широким набором технических характеристик (поляризующее напряжение от –5 до +5 В, до семи диапазонов тока в пределах от 0,01 мкА до 1 А и скорости развертки потенциала в обоих направлениях от 1 до 100000 мВ/с), работающий по 2-, 3- и 4-х электродной схеме поляризации, позволяющий осуществлять любые электрохимические задачи, в том числе циклическую вольтамперометрию и кулонометрический анализ. Рабочим электродом для модификаций, работающих в режимах квадратно-волновой вольтамперометрии, являются вращающиеся твердоконтактные электроды (стеклоуглеродный, золотой и др.). С помощью анализаторов возможно проводить электроаналитические методы анализа как для контроля примесных неорганических и органических компонентов, в том числе и экологически контролируемых, так и макрокомпонентов (кулонометрический метод) в анализируемых объектах. В качестве последних были испытаны с положительным результатом воды различной природы, природное минеральное сырье, готовые продукты и отходы производств пищевой, химической, биохимической и др. промышленностей, а так же медико-биологические объекты, почвы и сельхозпродукция.

В режиме квадратно-волновой вольтамперометрии с накоплением возможно определение ионов Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, Co, Mn, Hg, Bi, I в интервалах от 10^{-7} до 10^{-3} %мас. с ошибкой определения не более 30 %отн.

Показано, что органические вещества определенной природы, присутствующие в анализируемом растворе, способствуют, примерно на порядок, увеличению тока

электрохимического окисления атомов металлов, электроосажденных на поверхность рабочего электрода, тем самым заметно повышая чувствительность их определения, т. е. проявляют каталитическое действие на процессы электроокисления осажденных атомов металлов на электроде.

AbsN_304

ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННЫЙ МЕТОД СРАВНИТЕЛЬНОЙ ОЦЕНКИ АНТИРАДИКАЛЬНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Замятина Н.Н., Шпигун Л.К., Камилова П.М.

Учреждение Российской Академии Наук Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, Москва, shpigun@igic.ras.ru

В процессе эволюции природа создала защиту против разрушительного действия свободных радикалов. Этой защитой являются вещества - антиоксиданты. Поскольку в исследовании роли, которую могут играть антиоксиданты в физиологии и медицине, преобладает токсикологический и патофизиологический уклоны, исследование антиоксидантной активности приобретает в настоящее время приоритетное значение. Особый интерес представляет определение антирадикальной эффективности лекарственных препаратов и компонентов, входящих в их состав, так как это является важной задачей в области антиоксидантной терапии и понимания механизма действия многих и, особенно, различных лекарственных средств.

В последние годы арсенал методов исследования антиоксидантов пополнился методами проточно-инжекционного (ПИ) анализа и его новейших модификаций. Цель данной работы – создание проточно-инжекционного (ПИ) метода количественной оценки антирадикальных характеристик различных лекарственных препаратов по их действию на интенсивно окрашенный катион-радикал $ABTS^{+\bullet}$, генерируемый в режиме *on-line* посредством жидкофазного окисления диаммонийной соли 2,2'-азинобис(3-этил-бензотиазолин-6-сульфоновой кислоты). Показано, что в этом случае решающее значение имеет выбор реагента-окислителя, pH и температура реакционной смеси. Экспериментально установлено, что наибольшая скорость образования катион-радикала происходит под действием периодат-ионов в присутствии марганца(II) как катализатора (pH 7.4).

Для исследования противорадикального действия антиоксидантов разработана ПИ-система, включающая генерирование $ABTS^{+\bullet}$, его реакцию с антиоксидантом (проба) с и спектрофотометрическое детектирование:

Исходя из кинетических данных, характеризующих различную скорость взаимодействия ряда известных антиоксидантов с $ABTS^{+\bullet}$, выбраны условия, позволяющие количественно оценить относительную антирадикальную эффективность лекарственных препаратов в единицах $[\text{тролокс}]_{\text{экв}}$, а также по степени «радикального захвата». Преимущества: разработанного метода:

- высокая чувствительность и широкий диапазон определяемых значений;
- улучшенная воспроизводимость результатов;
- высокая производительность (около 100 опр./час);
- малый объем пробы (менее 1 мл).

AbsN_152

ПОВЕРХНОСТНО-ИОНИЗАЦИОННАЯ ДРЕЙФ-СПЕКТРОМЕТРИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Заровский А.П., Нагорнов К.О., Капустин В.И.

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет), regular@list.ru

В настоящее время для анализа органических соединений используют хроматографы различных типов, масс-спектрометры, ИК-спектрометры. Все указанные приборы имеют высокую стоимость, значительные габариты и чувствительны к содержанию влаги в анализируемых пробах. Созданные в последние годы дрейф-спектрометры, обладая высокой чувствительностью, характеризуются низкой разрешающей способностью, порядка 7 – 15%, высокой чувствительностью к колебаниям влажности воздуха и позволяют определять параметры либо линейной либо нелинейной дрейфовой подвижности ионов, образующихся при ионизации органических соединений методами радиоизотопной или коронной ионизации.

Разработан новый тип дрейф-спектрометра, в котором в качестве ионизатора органических соединений использован поверхностно-ионизационный термоэмиттер ионов, селективно ионизирующий органические соединений азота, серы, фосфора и мышьяка и не чувствительный к колебаниям влажности воздуха, прокачиваемого через прибор. Конструкция дрейф-спектрометра, совместно с системой цифровой обработки сигналов, позволили обеспечить разрешающую способность прибора на уровне 0,2% и чувствительность к указанным типам органических соединений порядка 10^{-13} грамм.

При фиксированных значениях амплитуды несимметричных импульсов U_d высоковольтного генератора дрейф-спектрометра относительные положения пиков $U_{см}$ ионов с массами $M_{i,n}$ и $M_{i,m}$ в дрейф-спектрах будут подчиняться соотношению:

$$\frac{U_{см.n}}{U_{см.m}} = \frac{\sqrt{1 + M / M_{i,m}}}{\sqrt{1 + M / M_{i,n}}} \qquad (1)$$

При этом положение самих пиков в дрейф-спектрах определяется соотношением:

$$\frac{\mu_{0;2} U_{см}}{d} + \alpha_{дип.} \frac{U_d^3}{d^3} F_3 + \beta_{квадр.} \frac{U_d^5}{d^5} F_5 + \gamma_{окт.} \frac{U_d^7}{d^7} F_7 = 0 \qquad (2)$$

где d – зазор между электродами дрейф-камеры, F_i - моменты импульсов U генератора:

$$F_i = \frac{\int_0^T U^i dt}{T U_d^i} \qquad (3)$$

$\mu_{0;2}, \alpha_{дип.}, \beta_{квадр.}, \gamma_{окт.}$ - параметры линейной и не линейной дрейфовой подвижности ионов. При этом величина ионного тока I_k, прошедшего через дрейф-камеру, для каждого типа иона составит:

$$I_k = I_0 - A \mu_{0;2} I_0 T U_d \qquad (4)$$

где T - период импульсов высоковольтного генератора, I_0 – величина ионного тока при $U_d = 0$, A – константа, определяемая формой высоковольтного напряжения. Соотношения (1) ÷ (4) дают возможность не только одновременно определять параметры линейной и нелинейной дрейфовой подвижности ионов, но и находить массы ионов, образующихся при поверхностной ионизации органических соединений.

Исследован модельный набор органических соединений на основе азота, серы, фосфора и мышьяка, отражающий основные типы валентных связей в органических соединениях.

Создан макетный прототип дрейф-спектрометра, который может быть использован в области аналитической химии, экологического мониторинга, при детектировании сверхмалых количеств органических соединений азота, серы, фосфора и мышьяка.

AbsN_133

КИНЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ СПОСОБ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ

Заякина С.Б., Аношин Г.Н.

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
zayak@uiggm.nsc.ru

Проблема упорного золота и элементов платиновой группы тесно связана с проблемой выяснения форм и механизмов их вхождения в сульфидные минералы.

Разработанный нами кинетический спектральный способ (КСС) определения распределения частиц БМ в дисперсной пробе является дальнейшим развитием сцинтилляционного метода на основе применения новой системы регистрации спектров, которая дает принципиально новые возможности для исследования вещества. На метод получен патент РФ №2357233. «Способ одновременного определения распределения частиц по массе в дисперсной пробе и концентрации элементов в частице пробы» /ЗаякинаС.Б., Лабусов В.А., Аношин Г.Н., Путьмаков А.Н.// заявка №2007124240/28(026399)

Отличия разработанного КСС перед традиционным сцинтилляционным методом состоят в следующем:

- регистрация всего спектрального диапазона, включающего аналитические спектральные линии всех искомых элементов, позволяет вести одновременное определение концентраций этих элементов;
- анализ ведется в атмосфере аргона, высокая температура плазменного факела ДДП обеспечивает более полное сгорание частиц пробы и уменьшает влияние размера частиц на результаты анализа;

Программное обеспечение позволяет проследить характер поступления в плазму всех элементов, содержащихся в пробе. На рис.1 приведены кривые изменения интенсивности спектральных линий железа, платины и хрома от времени поступления пробы в плазму. По этим кривым можно выявить корреляцию изменения интенсивности спектральных линий с составом пробы, что позволяет установить минеральную форму вхождения БМ.

Рис.1 *Зависимости интенсивностей спектральных линий Fe I 268.921нм, Pt I 265.945нм и Cr I 265.834 от номера экспозиции (времени поступления пробы в плазму).*

Таким образом, предложенный способ регистрации дает инструмент для изучения распределений частиц в исследуемом объекте, по данным гистограммы можно судить о формах нахождения элементов в пробе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-05-01130д.

AbsN_205

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ТКАНИ ПЕЧЕНИ И ЛЕГКИХ ПРИ ОЖИРЕНИИ У КРЫС МЕТОДОМ РЕНТГЕНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ (РФА-СИ)

Зверева[1] В.В, Трунова[1] В.А., Чурин[2] Б.В.

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск,* Trunova@inp.nsk.su

[2]*ГУ НИИ Региональной патологии и патоморфологии СО РАМН, г. Новосибирск*

Ожирение связано с такими серьезными заболеваниями, как метаболический синдром, сахарный диабет, ишемическая болезнь сердца и мозга, жировой гепатоз и др. Причины быстрого распространения ожирения в развитых странах, помимо влияния характера питания и малоподвижного образа жизни, остаются неясными. Ряд исследователей придает особое значение гипоксии жировой ткани и вялотекущему воспалительному процессу. Этиология этого явления не ясна. Исследование взаимосвязи микроэлементного статуса организма с ожирением представляет несомненный интерес. Печень и легкие - органы с наиболее интенсивным метаболизмом, активно участвующие в жировом обмене. Роль печени в развитии ожирения изучена более подробно, роль легких - мало изучена, как и взаимосвязь функций этих органов при развитии ожирения. Определение широкого круга химических элементов одновременно в печени и легких у крыс в норме и при алиментарном ожирении поможет уточнить механизмы его возникновения и развития, а также связанных с ожирением заболеваний.

Данная работа была выполнена на 23 половозрелых нелинейных крысах-самцах Wistar: проведено 2 серии экспериментов с контрольными (11) и опытными (12) животными. Рацион первой группы был стандартным (3,8% пищевых жиров), рацион второй группы отличался высоким содержанием жиров. Определение концентраций макро- и микроэлементов в образцах ткани печени и легких осуществлялось методом рентгено-флуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (РФА-СИ). Метод РФА-СИ (ВЭПП-3, ИЯФ СО РАН) позволяет проводить прямой неразрушающий анализ образцов биотканей малой массы (до 1 мг, сухой вес) без предварительного разложения проб, определять содержание широкого круга химических элементов (от S до U), достигать пределов обнаружения порядка 0,01 мкг/г (в случае органической «легкой» матрицы) вследствие линейной поляризации СИ, что особенно важно при анализе биологического материала. Определение концентраций осуществлялось методом внешнего стандарта, в качестве которого использовались те или иные международные стандартные образцы (certified reference materials). Для анализа методом РФА-СИ образцов легочной ткани такой стандарт отсутствует. Необходимо было подобрать соответствующий стандартный образец с близкими характеристиками матрицы и уровнями содержания определяемых элементов: были проведены серии измерений различных стандартных образцов (печень, мышцы, волосы, кровь и др.) для оценки рассеивающих характеристик их биологических матриц, а также построены кривые относительной спектрометрической чувствительности для разных биологических стандартных образцов.

По результатам анализов, полученных методом РФА-СИ, были построены межэлементные корреляции для каждой из исследуемых групп опытных (с алиментарным ожирением) и контрольных животных.

AbsN_206

ЭКСПРЕССНЫЕ ИММУНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ТЕСТЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ АНТИБИОТИКОВ В МОЛОКЕ

Зверева Е.А., Бызова Н.А., Жердев А.В., *Свешников П.Г., Дзантиев Б.Б.

Институт биохимии имени А.Н. Баха РАН, Москва, zverevaea@yandex.ru

**Всероссийский научный центр молекулярной диагностики и лечения. Москва*

В соответствии с законодательством РФ молоко и молочные продукты подлежат контролю на содержание антибиотиков. Для этих целей обычно используются

микробиологические или хроматографические методы, однако они являются достаточно трудоемкими, сопряжены с применением специализированного оборудования и требуют длительного времени. В данной работе ставилась задача разработки экспрессных иммунохроматографических тестов для определения в молоке хлорамфеникола, стрептомицина и ампициллина – антибиотиков, широко используемых в отечественной ветеринарной практике. Принципиальным достоинством иммунохроматографии является использование тест-полосок с предварительно нанесенными иммунореагентами, контакт которых с анализируемой пробой непосредственно инициирует движение жидкости вдоль мембраны и формирование детектируемых окрашенных полос, отражающих наличие или отсутствие антибиотика в пробе.

Для проведения анализа были синтезированы конъюгаты антибиотиков с белками-носителями, получены моноклональные антитела против антибиотиков и их конъюгаты с коллоидным золотом. Методом электронной микроскопии охарактеризован размер золотых наночастиц. Определены оптимальные условия иммобилизации на мембранах тест-полосок специфических реагентов. Установлены концентрации реагентов, обеспечивающие достоверные различия визуальных результатов анализа для положительных и отрицательных проб в соответствии с контролируемыми уровнями антибиотиков. Предложена процедура видеоцифровой регистрации и обработки результатов анализа с использованием портативного фотометрического детектора и специального программного обеспечения. Предел обнаружения хлорамфеникола с помощью разработанных тест-систем составляет 10 нг/мл, стрептомицина – 500 нг/мл, ампициллина – 10 нг/мл, что соответствует установленным максимально допустимым уровням их содержания в молоке и молочных продуктах. Длительность анализа – 10 минут.

Благодаря экспрессности и методической простоте (отсутствие пробоподготовки, возможность бесприборной детекции во внелабораторных условиях) разработанные тесты позволяют оперативно получать информацию о содержании антибиотиков в молоке и являются перспективной альтернативой существующим методам определения антибиотиков.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-08-01209.

AbsN_376

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ УСПЕШНОЙ АНАЛИТИЧЕСКОЙ РАБОТЫ

Зевакин Е.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва,

kondrashov@geokhi.ru

Успех в любой аналитической работе, в том числе, и в аналитической химии, во многом определяется методикой, подходом, предыдущим опытом, алгоритмом действий. Кроме того, любая аналитическая работа предполагает использование соответствующего инструментария: оборудования, приборов, установок, приспособлений и т.п. Таким образом, первый аспект успешной аналитической работы состоит в том, что любая аналитическая работа может быть представлена в виде следующей блок – схемы (рис.1):

Рис.1 *Блок – схема аналитической работы*

Такая схема работы предполагает, что основная часть работы падает на учёного – аналитика, который, обладая определённым опытом и используя необходимый инструмент, получает определённый результат. Понятно, что результат такой работы будет во многом определяться знанием и опытом аналитика, применяемым инструментарием.

Возникает естественное желание переложить всю работу аналитика на применяемое оборудование с целью получения оптимального результата в кратчайшие сроки с минимальными затратами. Такое оборудование можно назвать аналитическим комплексом (АК), ибо предполагается, что оно будет решать комплекс проблем аналитической и инструментальной частей, вопросы определения текущих задач самоорганизации, самоприспособления, самооптимизации и т.д.

Работа АК предполагает постановку перед ним главной, стратегической цели, ради чего он и создан.

Основные требования к достижению стратегической задачи (получение оптимального результата в кратчайшие сроки с минимальными затратами) будут выполнены при условии решения возникающих тактических задач. Таким образом, работу по созданию АК можно представить упрощённо в виде следующей блок – схемы (рис. 2):

Рис.2 *Блок – схема создания АК*

Это второй аспект проблемы. И, наконец, третий аспект рассматриваемой проблемы состоит в том, что выявление алгоритма достижения стратегической цели предполагает проведение ряда определённых работ, которые необходимы при решении практически любой задачи (рис.3):

Рис.3 *Блок – схема выявления алгоритма достижения цели АК*

AbsN_377

РАЗРАБОТКА СТРУКТУРЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

Зевакин Е.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва,

kondrashov@geokhi.ru

Разработку аналитических комплексов (АК) начинают с чёткого определения цели АК, которая является отправной точкой разработки. Цель достигается при решении определённых задач. Эти задачи в своей совокупности определяют структуру будущего АК. По сути, структура АК состоит из ряда систем (каждая система предназначена для решения определённой тактической задачи), которые в любом устройстве, технологическом и научно-исследовательском оборудовании подразделяется на три группы (рис.1).

Основные функции ЦС – непрерывный контроль работы как всего АК, так и составляющих его систем, их коррекция и увязка, постановка задач перед системами,

определение алгоритмов функционирования и т.д. ЦС имеет постоянную связь с ПС и ИС, получает от них необходимую информацию, обрабатывает её, производит определённые логические операции и в результате ставит перед системами текущие задачи.

Рис.1 *Главные системы АК*

Периферийные системы выполняют уже более конкретные задачи. На основе установок, получаемых из ЦС и исходя из своего предназначения. Структура ПС, по сути, повторяет структуру всего АК и так же состоит из тех же основных групп систем (рис.1). С другой стороны все подсистемы ПС подразделяются на две группы подсистем (рис.2): *а*) подсистемы, которые есть практически в любом АК; *б*) подсистемы, специфические для конкретного АК.

Рис.2 *Подсистемы периферийных систем АК*

Определив необходимые системы, выбирают варианты их реализации, исследуют их взаимное влияние, компануют их с учётом возможных, самоперестроек, самоорганизаций в АК при изменении параметров текущих задач, возникающих при корректировке стратегической цели.

В процессе выбора возможных вариантов систем, вариантов компоновок обязательно рассчитываются и сравниваются коэффициенты эффективности вариантов $K_{эф.}$:

$$K_{эф} = \frac{\sum_{i=1}^{n} P_i}{\sum_{i=1}^{n} N_i} = \frac{P_1 + P_2 + \ldots + P_n}{N_1 + N_2 + \ldots + N_n},$$

где Pi – уровень параметров i-ой подсистемы;

Ni – затраты на проектирование, изготовление, доработку, согласование i-ой системы;

n – число рассматриваемых вариантов подсистем, компоновок.

AbsN_26

АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Зиятдинова Г.К., Гайнетдинова А.А., Будников Г.К.

Казанский государственный университет, Казань, Ziyatdinovag@mail.ru

Фенольные антиоксиданты зарекомендовали себя как эффективные антиокислительные добавки, широко используемые в различных областях жизнедеятельности человека. Появляются новые препараты этого класса, к контролю качества которых предъявляются все

более серьёзные требования. Поэтому разработка новых чувствительных, доступных и удобных в работе методик их определения, а также оценка их антиоксидантных свойств представляет актуальную задачу.

Методом кулонометрического титрования галогенами и $[Fe(CN)_6]^{3-}$-ионами установлено, что реакции фенольных соединений протекают быстро и количественно с хлором, бромом и $[Fe(CN)_6]^{3-}$-ионами. Электрогенерированный иод не вступает в реакцию с аналитами. Реакции синтетических производных гидрохинона, пирокатехина и пирогаллола с электрогенерированными галогенами протекают стехиометрично с участием большого числа электронов. В ходе генерации галогенов в первую очередь идут реакции окисления гидроксильных групп, а также реакции электрофильного замещения. Кроме того, вследствие высокой реакционной способности электрогенерированных хлора и брома возможно протекание последующих реакций с участием первичных образующихся продуктов.

$[Fe(CN)_6]^{3-}$-ионы являются одноэлектронным окислителем, что делает их привлекательными для использования в качестве титранта. Исходя из результатов титрования гидрохинона, пирокатехина и пирогаллола можно считать, что окисляются гидроксильные группы в их структуре. Для гидрохинона и пирокатехина число электронов, участвующих в реакции, равно числу гидроксильных групп, что соответствует окислению до *п*- и *о*-бензохинонов. Пирогаллол окисляется до 3-гидрокси-1,2-бензохинона. Для производных гидрохинона и пирокатехина число электронов больше, чем можно предполагать, исходя из числа гидроксильных групп (4е, а не 2е), что можно связать с присутствием в структуре этих соединений карбонильной и тиосульфатной групп. Производные пирогаллола окисляются с участием 2 электронов, как и пирогаллол.

Разработан способ определения фенольных соединений в модельных растворах, основанный на реакции аналитов с электрогенерированными $[Fe(CN)_6]^{3-}$-ионами. Этот титрант, как одноэлектронный окислитель, дает преимущества для определения исследуемых соединений, уменьшая вероятность протекания побочных и последующих реакций.

Оценена интегральная антиоксидантная емкость (АОЕ) исследуемых соединений по реакции с электрогенерированным бромом. Необходимо отметить, что интегральная АОЕ гидрохинона, пирокатехина и пирогаллола одинакова. Производные пирокатехина и гидрохинона обладают наибольшей АОЕ, что связано с присутствием тиосульфатного, пирролидинового и пиперидинового фрагментов в их структуре. Для производных пирогаллола АОЕ в 1,5-3 раза меньше. Интегральная АОЕ производных пирогаллола ниже, чем собственная АОЕ пирогаллола. Введение оксимной группы в структуру производных пирогаллола приводит к увеличению АОЕ по сравнению с другими производными.

Таким образом, синтетические водорастворимые производные гидрохинона, пирокатехина и пирогаллола обладают антиоксидантными свойствами и могут быть использованы как перспективные антиоксидантные добавки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 09-03-00309-а).

AbsN_25

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ А-ТОКОФЕРОЛА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМАХ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ

Зиятдинова Г.К., Гиниятова Э.Р., Будников Г.К.

Казанский государственный университет, Казань, Ziyatdinovag@mail.ru

α-Токоферол является одним из важнейших антиоксидантов в живых системах. Он активно участвует в окислительно-восстановительных реакциях, в том числе и с участием активных форм кислорода. Поэтому применение электрохимических методов для его определения представляет актуальную задачу. Для того, чтобы приблизиться к физиологическим условиям и перейти к определению в водных средах, необходимо солюбилизировать гидрофобную молекулу α-токоферола. Для достижения этих целей можно использовать ПАВ, амфифильная структура которых повышает растворимость в водной среде липофильных соединений.

Установлено, что кулонометрическое титрование α-токоферола электрогенерированным бромом в водной среде невозможно, поскольку спиртовый раствор аналита смешивается с водой с образованием идеальных растворов в очень узком диапазоне, в котором невозможно зафиксировать конечную точку титрования.

Для солюбилизации α-токоферола использовали катионные, анионные и неионогенные ПАВ. Установлено, что исследуемые ПАВ не взаимодействуют с электрогенерированным бромом. Однако концентрация ПАВ влияет на процесс электрогенерации брома. Диапазоны концентраций ПАВ составили $1\times10^{-6}\div1\times10^{-2}$ М. Найдены максимально допустимые концентрации ПАВ в ячейке, не влияющие на электрохимическую генерацию титранта (Таблица 1).

Показано, что при концентрациях ПАВ, равных и выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ), индикация частиц брома затруднена, что, вероятно, связано с включением брома в мицеллы ПАВ и его последующей инактивацией. Введение ПАВ в электрохимическую ячейку приводит к увеличению вязкости раствора, что уменьшает скорость диффузии как к генераторному, так и к индикаторным электродам, поэтому детектирование электрогенерированного брома затрудняется. С учетом вышесказанного для кулонометрического анализа можно использовать ПАВ в концентрациях ниже ККМ.

Таблица 1. Рабочие концентрации ПАВ в кулонометрическом титровании.

ПАВ	ККМ, М	$C_{ПАВ(max)}$, М
N-додецилпиридиний бромид	$1{,}19\times10^{-2}$	1×10^{-4}
Цетилпиридиний бромид	$1{,}24\times10^{-3}$	6×10^{-5}
Triton X100	$2{,}2\times10^{-4}$	1×10^{-5}
Brij-35	$9{,}1\times10^{-5}$	1×10^{-5}
Полиэтиленгликоль	5×10^{-4}	1×10^{-4}
Додецилсульфат натрия	$8{,}2\times10^{-3}$	1×10^{-4}

Полученные результаты использовали для определения α-токоферола в присутствии ПАВ в модельных растворах. Установлено, что определение возможно только с использованием N-додецилпиридиний бромида.

На основе полученных результатов предложен способ определения α-токоферола в лекарственных формах.

Таким образом, использование ПАВ в кулонометрии липофильных соединений позволяет перейти от неводных сред к титрованию в водной среде. Однако, концентрация ПАВ должна быть гораздо ниже ККМ.

AbsN_24

ОЦЕНКА БИОДОСТУПНОСТИ ПОЛИФЕНОЛОВ ПО ДАННЫМ ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОЙ КУЛОНОМЕТРИИ

Зиятдинова Г.К., Низамова А.М., Будников Г.К.

Казанский государственный университет, Казань, Ziyatdinovag@mail.ru

Основным источником фенольных антиоксидантов являются продукты питания, содержащие широкий круг биологически активных веществ, способных к взаимному влиянию компонентов и изменению свойств отдельных соединений. Отсюда следует проблема оценки биодоступности полифенолов. Известно, что большое влияние на реакционную способность полифенолов оказывают белки матрицы.

Гальваностатическая кулонометрия с электрогенерированными гексацианоферрат(III)-ионами в качестве титранта открывает новые возможности для оценки закономерностей протекания реакций полифенолов с одноэлектронным переносчиком и оценки биодоступности полифенолов в присутствии белков.

В качестве модельных соединений были выбраны полифенолы: рутин, кверцетин, дигидрокверцетин; и белки – казеин из коровьего молока и БСА. Найдены стехиометрические

коэффициенты реакций полифенолов с $[Fe(CN)_6]^{3-}$-ионами. Окисление полифенолов протекает с участием гидроксильных групп с образованием соответствующих карбонильных производных. Причем, число электронов, участвующих в реакции, совпадает с числом ОН-групп в молекуле полифенола. Белки (казеин и БСА) не взаимодействует с электрогенерированными $[Fe(CN)_6]^{3-}$-ионами.

Биодоступность полифенолов оценивали в системах полифенол – белок. Установлено, что белки связывает исследуемые полифенолы, причем содержание доступного полифенола уменьшается по мере увеличения доли белка в смеси, что приводит к снижению их биодоступности. При этом зависимость интенсивности связывания полифенолов от соотношения компонентов в смеси имеет линейные участки.

Поскольку основными источниками природных полифенолов в ежедневном рационе человека являются чай и кофе, то проводилась оценка биодоступности их полифенолов в присутствии белков молока по изменению антиоксидантной емкости (АОЕ) напитков.

Определена собственная АОЕ чая. Показано, что зеленый и черный чаи обладают близкой по значениям АОЕ. Установлено, что АОЕ растворимого кофе незначительно зависит от марки производителя. Однако сублимированный растворимый кофе обладает большей АОЕ, чем гранулированный. Кофе в зернах значительно уступает растворимому кофе по АОЕ.

Установлена корреляция между интегральной АОЕ по брому и АОЕ по реакции с $[Fe(CN)_6]^{3-}$-ионами для чая и кофе. Полученные результаты показывают, что использование $[Fe(CN)_6]^{3-}$-ионов в качестве титранта позволяет определять АОЕ напитков, обусловленную присутствием низкомолекулярных антиоксидантов.

Для оценки биодоступности полифенолов готовили смеси чая и кофе с пастеризованным молоком, содержащие 5, 20, 50 и 70 % молока. Молоко обладает собственной АОЕ, поэтому ее предварительно определяли и учитывали при расчете АОЕ напитков.

Установлено, что АОЕ чая и кофе значительно уменьшается в присутствии молока. Белки молока связывают полифенолы, содержащиеся в напитках, значительно снижая их биодоступность. Основным связывающим протеином является казеин, доля которого в молоке составляет около 80 % от общего содержания белков. БСА и β-лактоглобулин дают меньший вклад.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 09-03-00309-а).

AbsN_346

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ В ВОДАХ ПРИ ДУГОВОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОМ И ПЛАМЕННОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Золотарёва Н.И., Гражулене С.С., Редькин А.Н.,Телегин Г.Ф.

Учреждение российской академии наук Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г.Черноголовка Московской обл.,
grazhule@iptm.ru

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают комплексом уникальных свойств, что делает их чрезвычайно привлекательными для применения в микро-, нано- и молекулярной электронике, водородной энергетике, медицине и т.д. Имеющиеся данные [1,2] свидетельствуют о возможности использовании УНТ в аналитических целях, в частности, для концентрирования примесей в атомно-спектроскопических методах анализа. Целью настоящей работы являлось определение оптимальных условий концентрирования и разработка методик атомно-эмиссионного (АЭА) и пламенного атомно-абсорционного (ПААА) методов анализа питьевой и природных вод.

Изучены условия концентрирования Pb, Sn, Fe, Ni, Cu, Cr из водных растворов на хроматографической микроколонке с использованием УНТ, полученных при различных условиях. Исследовано влияние массы сорбента, условий окислительной модификации (температуры и времени обработки конц. HNO_3) на эффективность концентрирования. Определение сорбированных примесей осуществлялось пламенным атомно-абсорбционным

(после элюирования), либо атомно-эмиссионным методоми. В последнем случае УНТ с концентратом примесей вынимали из колонки, высушивали и анализировали. Показано, что испарение УНТ в дуге постоянного тока происходит в течение первых 15 секунд горения дуги. Вследствие такой большой скорости испарения не все молекулы соединений изучаемых элементов успевают разложиться в плазме дуги на атомы и ионы и возбудиться. Вследствие этого интенсивность спектральных линий определяемых элементов в эмиссионных спектрах невелика. С целью создания более благоприятных условий для испарения и пребывания определяемых элементов в источнике возбуждения спектров предложено использовать разбавление анализируемого образца графитовым порошком особой чистоты, что не приводит к усложнению эмиссионного спектра дополнительными линиями. Найдено, что оптимальным является соотношение УНТ к графиту 1:9. В этом случае испарение элементов в плазму дуги происходит более равномерно, и интенсивность спектральных линий элементов при этом значительно увеличивается. Пределы обнаружения изученных элементов в образцах воды при степени концентрирования примесей 250 составили 4×10^{-7} - 4×10^{-8} % масс; относительное стандартное отклонение Sr=0.15-0.25 (n=6, P=0,95). Правильность определений подтверждена сравнением с результатами ПААА.

Предложенная АЭ методика определения микропримесей использована также для анализа исходных (после синтеза) и модифицированных УНТ. Применение найденного соотношения УНТ к графиту 1:9 также привело к снижению пределов обнаружения примесей на порядок по сравнению с анализом неразбавленного порошка УНТ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 08-03-00423

Литература

1. Pei Liang, Qiong Ding, Feng Song, //J. Sep. Sci. 2005 ,28, P.2339
2. Гражулене С. С., Редькин А. Н., Телегин Г. Ф., Золотарева Н. И. // Зав. лаб. 2008., N9, С.7.

AbsN_177

ОКСИТЕРМОГРАФИЯ – НОВЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА

Зуев Б.К.

Институт геохимии и аналитической химии РАН, им. В.И. Вернадского, г. Москва,
zubor@geokhi.ru
Международный университет природы, общества и человека «Дубна», г. Дубна

Традиционно идентификация и определение веществ основывается на хорошо развитых спектральных и других инструментальных методах разделения и определения. К ним относятся методы хромато–масс–спектрометрии, ИК – спектроскопии, люминесцентной спектроскопии и ряд других, которые позволяют получить спектры анализируемых веществ и по этим спектрам определить состав вещества. Однако существует возможность получения термоокислительного спектра органического вещества, который может характеризовать как интегральные характеристики исследуемого объекта (например, ХПК воды), так и наличие определенных функциональных групп.

Предлагаемый метод получения термоокислительного спектра органического вещества основан на программированном нагреве анализируемого вещества в потоке газа (смесь кислород – инертный газ) и регистрации содержания кислорода в потоке, после взаимодействия смеси с анализируемым веществом. Метод позволяет регистрировать как потребление кислорода, так и его выделение. Количественной мерой термоокислительной деструкции органических структур в анализируемом образце является расход кислорода в процессе нагрева образца. Можно провести аналогию с методами абсорбционной спектроскопии (ИК – спектроскопии) и термогравиметрии. В абсорбционной спектроскопии регистрируется зависимость поглощения излучения от длины волны. В окситермографии регистрируется «поглощение» кислорода в потоке в зависимости от температуры анализируемого образца. В термогравиметрии измеряется потеря веса вещества в результате его термодеструкции. В окситермографии, в отличие от термогравиметрии, мерой протекания химических процессов в исследуемом образце является расход кислорода на окисление соединений в образце в процессе его нагрева. При этом имеют место существенно более высокая чувствительность и более

низкие пределы обнаружения. Окситермограммы – кривые зависимости потребления кислорода от температуры образца в ходе его нагрева, подобно ДТГ – диаграммам, являются характерными для органических веществ. Новизна данного подхода подтверждается несколькими российскими патентами.

Процессы термодеструкции анализируемых образцов проводили в потоке кислород - инертный газ и в потоке воздуха. Для создания бинарных смесей кислород - инертный газ использовали высокотемпературные твердоэлектролитные сенсоры на основе диоксида циркония, которые позволяли дозировано вводить в поток аргона кислород из воздуха. Регистрация кислорода осуществлялась также с помощью высокотемпературного электрохимического сенсора. Созданная установка позволила осуществлять термоокисление органических структур в потоке бинарной смеси кислород - инертный газ, с заранее заданным парциальным давлением кислорода, и регистрировать изменения кислорода в потоке на уровне 0,1 мкг O_2/сек. Метод успешно используется в научно образовательном процессе университета «Дубна». Метод позволяет экспертно определять ХПК воды, органические пленки на поверхности воды, «жирность» кожи человека, контролировать привитые органические фазы на неокисляемой поверхности, проводить сравнения идентичности состава сложных органических смесей и многое другое. Существует принципиальная возможность получения многомерных термоокислительных спектров.

AbsN_211

ОРГАНИЗАЦИЯ ВХОДНОГО КОНТРОЛЯ ГАЗООБРАЗНЫХ СЖАТЫХ АЗОТА И АРГОНА

Зыкин И.А., Кирюшкин М.Ю., Амосов А.А., Щербаков Е.Е., Горшков А.И.

Федеральное Государственное Унитарное Предприятие "Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова", г. Сосновый Бор, Ленинградской области,
zykin_igor@mail.ru

Для проведения различных работ на исследовательских атомных реакторах в Научно-исследовательском технологическом институте им. А.П. Александрова (НИТИ) в значительном количестве используются высокочистые азот и аргон. Газообразные сжатые азот и аргон поставляются партиями в баллонах вместимостью 40 л с давлением газа в них ~14,7 МПа (~150 кгс/см^2). Согласно п.2.4 ГОСТ 9293-74 для проверки потребителем качества газообразного азота отбираются 2% баллонов от партии, но не менее двух баллонов от партии менее 100 баллонов. Согласно п.3.3 ГОСТ 10157-79 для контроля потребителем качества газообразного аргона отбираются 10% баллонов от партии, но не менее двух баллонов от партии менее 20 баллонов. Однако, ввиду нередкого обнаружения баллонов с газом, несоответствующим требованиям ГОСТ, было принято решение подвергать контролю каждый поставляемый баллон. В связи с этим в НИТИ создана система проведения комплексного инструментального анализа газов в баллонах, позволяющая достаточно быстро и точно определять содержание всех нормируемых компонентов.

Для определения содержания кислорода, водорода и водяных паров в азоте и аргоне (<10ppm) используется газоанализатор «Оникс», азота в аргоне (<50ppm) – газоанализатор «Свет», оксидов углерода и других углеродсодержащих соединений в азоте и аргоне (<0,001%об) – хроматограф «Кристалл-2000М».

Анализ аргона и азота на газоанализаторах проводится на месте отбора, так как для получения достоверных результатов анализа газ должен продуваться через газоанализаторы в течение нескольких минут, а длина трубопровода, соединяющего баллон и газоанализатор должна быть минимальной. Анализ аргона и азота на хроматографе проводится в лаборатории, куда анализируемые газы доставляются в пробоотборниках небольшого объема. Время анализа одного баллона на газоанализаторе(-ах) составляет 10-20 минут, на хроматографе – 2-5 минут, при условии, что приборы находятся в полной готовности к работе.

Результаты анализа за 2006 - 2009 гг. показывают, что около 20% поставляемых баллонов с азотом не соответствуют нормам ГОСТ 9293-74 для газообразного азота особой чистоты второго сорта. В большинстве отбракованных баллонов превышено содержание

водяных паров, в некоторых завышены объемные доли кислорода и/или водорода. Из баллонов с аргоном, проанализированных в этот же период времени отбраковано, как несоответствующих нормам ГОСТ 10157-79 для газообразного аргона высшего сорта, около 5%.

AbsN_15

ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИТАМИНОВ ГРУППЫ В МЕТОДОМ ФИРОРДТА

Зыков А.В.[1], Мокшина Н.Я.[2], Коренман Я.И.[1]
[1]*Воронежская государственная технологическая академия*

[2]*Военный авиационный инженерный университет, Воронеж*, moksnad@mail.ru

Создание новых поливитаминных комплексов, лекарственных препаратов и пищевых добавок, содержащих различные витамины, связано с контролем их качества и подлинности. К приоритетным аналитическим задачам относится создание новых способов разделения биологически активных веществ и их селективного определения. Цель исследования состоит в разработке способа экстракционного разделения бинарных и тройных смесей витаминов группы В и их последующего селективного спектрофотометрического определения. Объекты исследования – витамины B_1 (тиамин гидрохлорид), B_2 (рибофлавин) и B^*_2 (рибофлавин-мононуклеотид), B_6 (пиридоксин гидрохлорид), B_{12} (цианокобаламин).

К наиболее эффективным системам для разделения изученных витаминов относятся изопропиловый спирт – сульфат аммония и этиловый спирт – карбонат калия. Установлено, что практически полностью изопропиловым спиртом разделяются витамины B_{12} и B_1, фактор разделения $\beta \approx 2050$. При этом степень извлечения витамина B_{12} достигает 95,4 %; витамин B_1 в тех же условиях извлекается не более, чем на 1 %. Высокие факторы разделения получены и для других бинарных систем, содержащих витамин B_{12}, например 430 и 320 для смесей с витаминами B^*_2 и B_6 соответственно. Тройные смеси B_1, B_6 и B_{12}; B_1, B^*_2 и B_{12}; B^*_2, B_6, и B_{12} также характеризуются практически полным извлечением витамина B_{12}, другие компоненты смеси при этом извлекаются менее, чем на 20 %. В смеси B_1, B_2 и B_6 рибофлавин извлекается до 60 %, витамины B_1и B_2 – менее, чем на 25 %.

Для установления подлинности и количественного определения витаминов группы В применяли спектрофотометрию в видимой и УФ областях спектра. Установленные характеристические длины волн (нм) и молярные коэффициенты светопоглощения ($E \cdot 10^4$) в водно-солевых растворах сульфата аммония (1) и карбоната калия (2) приведены в таблице 1.

Вследствие батохромных сдвигов характеристические длины волн для витаминов B_1 и B_6 изменяются в зависимости от свойств применяемого высаливателя. Остальные изученные витамины не изменяют λ_{max}.

Таблица 1. Характеристические длины волн (нм) и молярные коэффициенты светопоглощения ($E \cdot 10^4$) в водно-солевых растворах сульфата аммония (1) и карбоната калия (2).

витамин	1	2
B_1	246; 1,62	230; 1,77
B_2	445; 1,10	445; 1,10
B^*_2	445; 1,50	445; 1,50
B_6	290; 0,93	311; 0,88
B_{12}	360; 2,97	360; 2,97

Для определение витаминов группы В после экстракции в водных растворах при концентрациях 0,01 – 0,03 мг/см^3 применяли расчетный метод Фирордта. При различиях в максимумах светопоглощения витаминов более 5 нм и соблюдении принципа аддитивности оптических плотностей погрешность определения витаминов в двойных смесях не превышает 5 %, в тройных – не более 10 %.

С применением расчетных уравнений Фирордта установлены концентрации витаминов группы В в водной фазе после разделения. Этот метод позволяет определять содержание отдельных витаминов в равновесной водной фазе с хорошими метрологическими показателями.

AbsN_270

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ АМИНОКИСЛОТ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫМ СЕНСОРОМ

Зяблов А.Н., Жиброва Ю.А., Говорухин С.Г., Калач А.В., Селеменев В.Ф., Хальзова С.А.

Воронежский госуниверситет, Воронеж, alex-n-z@yandex.ru

В аналитической практике постоянно ведется интенсивная разработка различных автоматизированных систем анализа, которые используются для оперативной обработки данных. К таким системам относятся химические и биологические сенсоры. Поскольку в настоящее время наблюдается масштабное использование аминокислот в медицине, фармацевтической, пищевой промышленностях получение аминокислот в чистом виде и контроль их качества являются важными практическими задачами. Целью работы было определение аминокислот на стадии ионообменного разделения модельной смеси с использованием пьезорезонансного сенсора.

Метод пьезокварцевого микровзвешивания обладает некоторыми принципиальными преимуществами перед другими методами: простота функциональных схем; измерения можно проводить в непрозрачных, мутных и окрашенных средах и т.д.

Для детектирования аминокислот в растворах пьезорезонансным сенсором была разработана портативная установка, позволяющая проводить анализ *in-situ*. При выполнении эксперимента использовались пьезоэлектрические кварцевые резонаторы АТ-среза (угол 35’25’’) с серебряными электродами диаметром 5 мм и толщиной 0.3 мм (производство ОАО «Пьезокварц», Москва) с номинальной резонансной частотой 4.608 МГц.

Разделение модельной смеси аминокислот валина и лейцина осуществляли на катионообменнике КУ-2-8 в стеклянной хроматографической колонке. Концентрации валина и лейцина в исходной смеси были 0.1 моль/л и 0.02 моль/л соответственно. Такой выбор концентраций обусловлен соотношением аминокислот в производственных смесях. Ход процесса разделения аминокислот контролировали двумя методами: сенсорным методом и методом бумажной хроматографии. Для работы использовали пьезокварцевые резонаторы с немодифицированной поверхностью. Разность определения аминокислот пьезорезонансным сенсором и методом бумажной хроматографии не превышала 15 %. Градуировочные графики для определения аналитов лежат в интервале $5.0\cdot10^{-2}$ – $1.0\cdot10^{-5}$ моль/дм^3.

На основе полученных результатов можно утверждать, что предлагаемый способ применим для определения аминокислот в водных растворах пьезорезонансным сенсором. Включение данного сенсора в технологическую схему процесса разделения смесей аминокислот позволяет осуществлять непрерывный контроль за выходом готового продукта или полуфабриката.

AbsN_156

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

Иваненко Н.Б., Иваненко А.А., Москвин Л.Н., Ганеев А.А., Соловьев Н.Д.
Санкт-Петербургский государственный университет, nbivanenko@mail.ru

С точки зрения элементного состава организм человека можно рассматривать как сложную динамическую полиэлементную систему. Для осуществления жизненно важных функций для каждого элемента существует оптимальный диапазон концентраций. Уровень содержания элементов во внутренней среде организма оптимально отражает анализ таких биологических жидкостей, как кровь, моча, плазма и сыворотка крови. Биологические жидкости являются трудными объектами не только из-за их сложного матричного состава, но и в силу малых содержаний большинства микроэлементов. Очевидны жесткие требования к методам определения микроэлементного состава биологических жидкостей. Проблема выбора метода микроэлементного анализа биологических жидкостей практически не стоит, поскольку круг методов ограничен – это преимущественно ИСП-МС и ААС-ЭТА, реже НАА и ИВА. При определении микроэлементов, содержание которых значительно, на уровне мг/л используется РФА, ИСП-АЭС и ААС с пламенным вариантом атомизации, которые часто предполагают проведение предварительных стадий концентрирования.

Традиционным методом определения микроэлементов является ААС-ЭТА. Несмотря на удовлетворительные пределы обнаружения, возможность определения большого числа элементов, доступность оборудования, этот метод из-за невысокой производительности постепенно уступает методу ИСП-МС. Сложный состав биологических жидкостей при определении элементов методом ААС-ЭТА создает проблемы для аналитиков, связанные с наличием матричных помех, минимизации которых способствует минерализация и разбавление пробы, использование концепции STPF «температурно-стабилизированной печи с платформой» (Зеемановская коррекция фона, атомизаторы с платформой Львова, модификаторы). Исследователи концентрируют свои усилия в основном на определении Pb, Se, Cd, As, Hg. Несколько расширен круг определяемых элементов в наших работах. Были аттестованы методики прямого определения Mn, Cr, Ti и Hg в крови и Al в плазме крови.

Многоэлементность, экспрессность и современный аналитический уровень метрологических характеристик метода ИСП-МС обеспечивают его высокую информативность для оценки взаимодействия и взаимовлияния элементов в организме человека. Метод обладает высокой селективностью, однако при анализе объектов сложного состава возникают помехи различного рода, в первую очередь спектральные. Некоторые из них могут быть учтены математически или при использовании альтернативных изотопов определяемых элементов. Устранение спектральных помех полиатомных ионов является задачей индивидуальной для каждого объекта, условий анализа и используемого прибора. Использование ИСП-МС высокого разрешения наиболее эффективно устраняет помехи полиатомных ионов. Для уменьшения помех полиатомных ионов в квадрупольных масс-спектрометрах применяют динамические реакционные ячейки.

Можно выделить два общих методических подхода к элементному анализу биологических жидкостей: с минерализацией пробы, и без ее разложения. Прямой анализ биопроб позволяет исключить появление возможных систематических погрешностей на стадии минерализации, существенно упрощают и ускоряют анализ.

Несмотря на наличие эффективных методов и подходов к анализу биологических жидкостей, часто данные по содержанию элементов, полученные разными авторами, отличаются в десятки раз, что, возможно связано с в отсутствием аттестованных методик количественного анализа с установленными характеристиками погрешности.

AbsN_259

НОВЫЕ ВАРИАНТЫ ХРОМАТОФОКУСИРОВАНИЯ НА СОРБЕНТАХ, НЕ ОБЛАДАЮЩИХ БУФЕРНЫМИ СВОЙСТВАМИ

А.В.Иванов

МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, sandro-i@yandex.ru

Хроматофокусирование (ХФ) – метод ионообменной хроматографии, широко применяемый для разделения белков и других биполярных соединений, препаративного выделения фракций при элюировании с внутренним градиентом pH. Для формирования внутреннего градиента ионообменный сорбент в колонке предварительно уравновешивают стартовым буферным раствором до начального значения pH, а затем пропускают полиамфолитный элюент при pH, соответствующем конечной точке градиента. В результате за счет буферных свойств ионообменной системы внутри хроматографической колонки pH изменяется плавно, практически линейно. Такой подход создает ряд преимущества по сравнению с внешними ступенчатыми или линейными градиентами pH. Отличительная особенность ХФ – возможность концентрирования и разделения компонентов на одной хроматографической колонке. Разделение биполярных соединений в условиях градиента pH происходит в соответствии с их изоэлектрическими точками. В ХФ традиционно используют только слабоосновные или слабокислотные сорбенты, обладающие буферными свойствами: в слабоосновных анионообменных системах формируют, как правило, нисходящий градиент pH, в слабокислотных системах – восходящий.

Метод хроматофокусирования настолько устоялся в "классическом" варианте, что включен в программу экзаменов кандидатского минимума по специальности 02.00.10 – "биоорганическая химия". Если в 1985-1998 гг. значительная доля публикаций была посвящена развитию метода, то в настоящее время в большинстве статей описано рутинное применение ХФ. По нашему мнению, потенциал метода еще не реализован полностью, и ХФ можно развивать по ряду направлений. Одно из направлений – использование техники ХФ в новых хроматографических системах (в том числе – на сорбентах, не обладающих буферными свойствами), что позволит расширить применение метода для концентрирования и разделения новых объектов.

1. Показана возможность применения сильнокислотных катионитов в ХФ. Предложены условия формирования восходящих линейных градиентов pH в области 3,0 - 6,8 на сульфокатионитах Hamilton PRP-X200, AN-1, AN-3 с применением простых подвижных фаз на основе Трис и NaH_2PO_4. Добавки сильного электролита (NaCl) в подвижные фазы позволяют получить более плавный градиент pH. Предложен новый вариант ХФ пептидов на сульфокатионитах. Простые подвижные фазы, в отличие от коммерческих полиамфолитов, позволяют детектировать пептиды при 206-254 нм. В оптимальных условиях [стартовый раствор: 3-5 мМ NaH_2PO_4 + 0,05-0,1 М NaCl (pH 3,0); элюент: 10 мМ NaH_2PO_4 + 5-6 мМ Трис + 0,1-0,3 М NaCl (pH 7,0)] достигнуто разделение 9-15 пептидов, полученных трипсиновым гидролизом человеческого сывороточного альбумина.

2. Впервые получены восходящие линейные и квази-линейные градиенты pH на обращенно-фазовых сорбентах Диасорб Д-130-C_{18} и Диасорб-100-CN-моно с применением техники ХФ. Оптимальный состав подвижных фаз: стартовый раствор - 25 мМ KH_2PO_4 + 25% CH_3CN, pH 3,0, элюент – 3-4 мМ KH_2PO_4 + 25% CH_3CN, pH 6,8 - 7,0. Возможности нового варианта хроматофокусирования показаны на примере разделения компонентов лекарственных препаратов "Максиколд" и эффералган-С на сорбенте Диасорб-100-CN-моно.

AbsN_332

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК АНАЛИЗА НЕКОТОРЫХ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ

Иванова Л.И., Саушкина А.С., Маринина Т.Ф., Савченко Л.Н., Карпенко В.А.

Пятигорская государственная фармацевтическая академия, г. Пятигорск,
i_mila_2002@mail.ru

Для лечения воспалительных заболеваний пародонта, сопровождающихся болевым синдромом, нами приготовлены гель, содержащий лидокаина гидрохлорид и фурацилин, и двухслойные стоматологические лекарственные пленки (СЛП), содержащие лидокаина гидрохлорид и сок коллизии душистой.

Цель: разработка достаточно простых и доступных методик анализа действующих веществ в указанных лекарственных формах, сложностью анализа которых является наличие большого количества гелеобразующих и пленкообразующих основ и, на этом фоне, достаточно малое содержание действующих веществ.

Разработаны методики качественного анализа лидокаина гидрохлорида и фурацилина, позволяющие идентифицировать их при совместном присутствии.

Учитывая состав лекарственных форм, для разработки способов количественного определения использовали физико-химические методы из-за их чувствительности и аналитических возможностей.

Изучение спектров поглощения водных растворов лидокаина гидрохлорида, фурацилина, сока коллизии душистой и гелеобразующих (поливиниловый спирт) и пленкообразующих (поливиниловый спирт, метилцеллюлоза) основ показало, что фон (полимерная основа) поглощает в области 200-240 нм и не мешает количественному определению действующих веществ в лекарственных формах. Полоса поглощения лидокаина с максимумом при (262±2) нм перекрывает полосу поглощения фурацилина с максимумом при (260±2) нм и полосу поглощения действующих веществ сока коллизии душистой. В то же время фурацилин имеет изолированную полосу абсорбции с максимумом при 373 нм. Это позволило выбрать в качестве аналитических длин волн для количественного определения лидокаина гидрохлорида 262 нм, а фурацилина – 373 нм. В случае количественного определения лидокаина гидрохлорида в СЛП анализ следует проводить в однослойной пленке перед получением из нее двухслойных пленок.

Проведенные исследования позволили разработать для количественного определения фурацилина методику непосредственного спектрофотометрического определения при 373 нм с расчетом по оптической плотности стандартного образца; лидокаина гидрохлорида в геле - расчетным вариантом спектрофотометрии при 262 нм, учитывая наложение поглощения сопутствующих ингредиентов, а в СЛП – методом непосредственной спектрофотометрии при 262 нм. Методика позволяет проводить количественное определение фурацилина в стоматологическом геле с относительной погрешностью ±0,9%, лидокаина гидрохлорида в геле ±1,6%, а в СЛП ±2,3%.

Подлинность действующих веществ коллизии душистой определяли в соке и разработанных СЛП методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Силуфол» по содержанию органических кислот в системе растворителей бутанол-2: кислота уксусная ледяная: вода (4:1:5). Количественное определение действующих веществ сока коллизии душистой оценивали в СЛП методом алкалиметрии по содержанию органических кислот в пересчете на яблочную кислоту с относительной погрешностью ±0,9%.

AbsN_333

О СОДЕРЖАНИИ РАБОТ ПО ХИМИЧЕСКИМ РАВНОВЕСИЯМ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ НА КАФЕДРЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПЯТИГОРСКОЙ ГОСФАРМАКАДЕМИИ, СОГЛАСОВАННЫХ С КАФЕДРАМИ ДРУГИХ ДИСЦИПЛИН

Иванова Л.И., Ушакова Л.С., Крат И.П., Туховская Н.А., Мезенова Т.Д.

Пятигорская государственная фармацевтическая академия, г. Пятигорск,
i_mila_2002@mail.ru

При составлении типовых (примерных) и, особенно, рабочих программ по дисциплинам учебного плана специальности обращается внимание на недопустимость абсолютного дублирования содержания тех или иных тем, изучаемых студентами на кафедрах родственного профиля. Общими темами для кафедр химического профиля в фармацевтической академии (кафедры неорганической, аналитической, физической и коллоидной, органической, биологической, токсикологической, фармацевтической химии, а также технологии лекарств, фармакогнозии и гигиены) в первую очередь являются химические равновесия. Этого принципа недопустимости придерживается и наша кафедра, а потому ежегодно пересматривает рабочую программу и проводит согласование с другими кафедрами.

Так по согласованию с кафедрой неорганической химии протолитическое равновесие рассматривается с точки зрения теории Бренстеда: названия, обозначения и расчет констант кислот и оснований, константы равновесия, сопряженные пары, по константам которых установление совместимости лекарственных веществ кислотно-основного характера в одной лекарственной форме (последнее необходимо для изучения технологии лекарств и фармхимии). Так, натрия гидрокарбонат и натрия бензоат совместимы в микстуре, а натрия гидрокарбонат и папаверина гидрохлорид несовместимы. Рассматриваем расчеты по установлению реакции среды растворов веществ в неводных растворителях, что используется затем при технологии приготовления некоторых лекарственных форм.

На кафедре физической химии проводится работа с буферными растворами, объемы компонентов которых предлагаются готовыми. А как их рассчитывают? До этой работы на кафедре физической химии на нашей кафедре рассматривают формулы расчета и сам расчет объемов кислот и сопряженных оснований с заданной концентрацией для создания буферных растворов с определенным значением pH. Поэтому студентам становятся понятными объемы, которые им предлагают для выполнения работы на кафедре физической химии. Проводим расчеты pH жизненно важных буферных растворов: гидрокарбонатных, фосфатных, боратных и других, входящих в состав крови, тканей человека или используемых для приготовления, например, глазных капель, инфузионных растворов.

Выполняемые расчеты при диссоциации кислот и оснований Бренстеда, амфолитов полезны в дальнейшем при установлении сроков хранения и реализации лекарственных препаратов или при их приготовлении. Так, при стерилизации ампул с натрия гидрокарбонатом (амфолит) в автоклавах образуется углекислота, которая может разорвать ампулу. Поэтому раствор в ампулах не наливают доверху. Так познаются студентами не только основы аналитической химии, но и начальные сведения об их будущей специальности. В раздел осадительного равновесия входит расчет термодинамической и концентрационной растворимости малорастворимых электролитов в воде, в присутствии одноименных и посторонних ионов по справочным данным, а также растворимость веществ, ПР которых отсутствует в справочниках. Так, на кафедре физической химии студенты рассчитывают в результате эксперимента ПР калия оротата, а наши студенты – растворимость его и отвечают на вопрос, почему калий в насыщенном растворе препарата не обнаруживается общеизвестными реагентами (не хватает их предела обнаружения). Путём расчётов студенты устанавливают последовательность дробного осаждения катионов и анионов из растворов с одинаковой и разной концентрациями на примерах ионов, входящих в определенные аналитические группы, что способствует пониманию необходимости соблюдения временных условий при осаждении и проверки полноты осаждения. А также устанавливают возможность практически полного, фракционированного и совместного осаждения ионов. Используя знания кислотно-основного и осадительного равновесий, студенты рассчитывают pH в насыщенных

растворах малорастворимых электролитов, используемых как лекарственные вещества (кальция и магния карбонаты, алюминия и магния гидроокиси и др.), а затем измеряют pH.

В теме электролитического равновесия студенты знакомятся с окисленными и восстановленными формами, чем они отличаются от собственно окислителей и восстановителей, редокс-сопряженными парами, устанавливают направление и полноту протекания реакции, реальные потенциалы, устанавливают возможность смещения редокс-равновесия в желаемую сторону с изменением концентрации форм редокс-пар, осуществляют подбор нужных для анализа окислителей и восстановителей по стандартным потенциалам и условиям среды, а также устанавливают совместимость веществ, в том числе лекарственных, при совместном присутствии в растворе. Так, редокс-амфолит натрия нитрит (для снижения давления) и восстановитель калия иодид (от склероза) несовместимы в кислой среде (в желудке содержится соляная кислота), а потому не могут одновременно находиться в лекарственной форме.

Уделяется внимание теоретическому обоснованию использования определенных веществ для замедления перехода (при хранении) некоторых восстановителей в другие состояния, что используется при приготовлении растворов солей и увеличения срока годности некоторых лекарственных препаратов, например, содержащих железа (II) сульфат (при лечении анемии), добавляя к соли железа аскорбиновую кислоту (ферроплекс) или аскорбиновую и фолиевую (ферро-фольгамма).

Используя знание теории редокс- и осадительных реакций студенты устанавливают тип химической реакции при взаимодействии некоторых веществ, например, иодида калия с нитратом серебра, с сульфатом меди (II) и др.

В теме равновесие в реакциях комплексообразования рассматриваются классификация комплексных соединений и их характеристики (константы нестойкости, устойчивости табличные и условные и их расчет), отличие от соединений первого порядка по стабильности (проводится опыт по способности к экстракции, например, сульфата кобальта (II) и цианокоболамина (B_{12})). Стабильность соединений металло-ионов с органическими реагентами рассматривается также и по правилу Чугаева. Знание классификации веществ по силе, устойчивости, растворимости позволяет проводить расчет константы равновесия реакций, протекающих без изменения степени окисления по численным значениям констант слабых хорошо растворимых и малорастворимых сильных электролитов в стандартных условиях, направление и полноту протекания, возможность смещения равновесия в желаемую сторону с увеличением концентрации реагента. На кафедрах неорганической, физической, токсикологической, фармацевтической химии это не рассматривается.

Все вышеперечисленное позволяет в определенной степени судить об отсутствии абсолютного повторения содержания тем химического равновесия с аналогичными темами в программах других кафедр химического профиля.

AbsN_336

СЕЛЕКТИВНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КАК КЛЮЧЕВАЯ СТАДИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАБОЛИТОВ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В БИОМАТРИЦАХ

Ивлева Е.С., Савельева Е.И., Корягина Н.Л.

ФГУП «НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека» ФМБА России, Ленинградская область, Всеволожский район, г.п. Кузьмоловский, Lenaivleva07@mail.ru

Биоматрицы представляют собой сложный объект для исследований в связи с многокомпонентным и вариабельным составом, а также отсутствием точного прогноза относительно формы существования и уровней содержания в них целевых веществ. Биологическая матрица подвижна и активно метаболизирует поглощенное вещество. Продукты биотрансформации отравляющих веществ (ОВ), как правило, полярны, обладают гидрофильной природой, вследствие чего имеют высокое сродство к биоматрицам и обнаруживают низкие степени извлечения из них в рамках стандартных процедур экстракции.

Методы жидкостной хроматографии и капиллярного электрофореза позволяют определять полярные метаболиты ОВ непосредственно в биопробе, но по чувствительности и селективности они пока еще не могут конкурировать с газовой хроматографией (ГХ). При выполнении задач Первого международного сличительного биотеста Организации по запрещению химического оружия нам необходимо было подобрать оптимальные процедуры для подготовки к ГХ анализу с различными вариантами масс-спектрометрического (МС) детектирования О-алкилметилфосфоновых кислот (метаболитов фосфорорганических ОВ), тиодигликоля и β-лиазных метаболитов сернистого иприта. Содержание этих процедур предполагало извлечение целевых веществ из синтетической мочи, концентрирование, очистку и дериватизацию.

Попытки применения твердофазной экстракции в соответствии с разработанными нами ранее и почерпнутыми из литературы процедурами не принесли успеха. Мы объясняем это высоким содержанием в пробах искусственно внесенных маскирующих веществ. По условиям теста заранее не было известно, в каких пробах какие метаболиты ОВ могут быть обнаружены, в связи, с чем каждую пробу необходимо было проверить на содержание полного набора аналитов. Все определяемые метаболиты высокополярны.

Исходя из этого, мы разработали универсальную процедуру, основанную на очистке синтетической мочи от мешающих веществ последовательно бензолом, гексаном в нейтральной и кислой средах. Анализ сконцентрированных объединенных бензольных и гексановых экстрактов показал, что они не содержат целевых веществ и, следовательно, могут быть отброшены. Извлечь метаболиты из очищенной синтетической мочи нам удалось путем добавления к пробе равного объема ацетонитрила с последующей обработкой до насыщения хлоридом натрия. Отделившийся органический слой отбирали, объединяли с органическими слоями, полученными после дополнительной обработки биопробы ацетонитрилом и диэтиловым эфиром, сушили, концентрировали, делили на аликвотные части и обрабатывали дериватизирующими агентами в соответствии с избранной процедурой ГХМС анализа. Приобретенный экспериментальный опыт характеризует процедуру последовательной очистки органическими растворителями от примесей и высаливания целевых веществ в ацетонитрил как простой и надежный способ селективного извлечения высокополярных органических соединений из водных проб сложного и неизвестного состава.

AbsN_342

РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ УНИФИЦИРОВАННЫХ МЕТОДОВ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В СИСТЕМЕ ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИХ И СУДЕБНО-ХИМИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ

Изотов Б.Н., Савчук С.А., Носырев А.Е.
ГОУ ВПО Московская медицинская академия им.И.М.Сеченова

Кафедрой аналитической и судебно-медицинской токсикологии ФППОП ММА им. И.М.Сеченова разработаны автоматизированные скрининговые методики хромато-масс-спектрометрического анализа с возможностью трансляции времен удерживания контролируемых веществ без анализа веществ сравнения [1,2]. Региональные лаборатории получают оригинальные рабочие библиотеки масс-спектров на 200-850 соединений с временами удерживания. Версии библиотек постоянно обновляются. Основными проблемами автоматической идентификации являются: искажение формы пика и наличие соэкстрактивных веществ матрицы большой интенсивности, что не позволяет получать чистые спектры, пригодные для идентификации. Для устранения этих влияний разработали рутинные методы пробоподготовки с последовательно изменяемыми параметрами, и последующим хроматографическим анализом по 4-м процедурам.

Для подтверждающего анализа используют методы ГХ-МС (Agilent 5973) и ВЭЖХ-МС/МС (Sciex API 2000), для градуировки которых используют стандартные образцы наркотических и психоактивных веществ.

На базе разработанных методик в рамках сертификационных циклов подготовлен курс лекционных и практических занятий для обучения врачей лаборантов и врачей судебно-медицинских экспертов СХО.

К настоящему времени методика внедрена в 24-х химико-токсикологических и 5-ти судебно-химических лабораториях, что дало предпосылки для создания сети лабораторий с унифицированным обеспечением и единым методическим центром. В настоящее время разрабатываются регламенты межлабораториных сличительных испытаний.

Литература

1. Система удаленной идентификации и распознавания объектов сложного состава (патент РФ № 77474)
2. Способ идентификации наркотических и психоактивных веществ в биологических жидкостях (положительное решение о выдаче патента)

AbsN_89

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДОВ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА

Ильин Н.П.

НПП «КВАНТ», г.Москва, illinv@list.ru

Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ (РСМА) явился базисом для разработки новых методов локального микроанализа.

Анализ по электронному спектру. Одним из факторов, определяющих точность результатов РСМА, является эффект рассеяния электронов зонда, зависящий от «эффективного атомного номера» образца. На разработанном микроанализаторе с электронным спектрометром изучены спектры рассеянных электронов. Установлено, что интенсивности их максимумов линейно зависят от атомного номера образца [1]. Появилась возможность с высокой точностью определять «эффективный атомный номер» многокомпонентного образца при РСМА или проводить прямой анализ по электронным спектрам бинарных и псевдобинарных образцов на все элементы, включая водород и гелий Метод апробирован на бинарных сплавах Pt-Cu и Bi – Cu.

Аналитическая электронная микроскопия − определение химического состава субмикронных частиц, тончайших пленок, в просвечивающем электронном микроскопе. Разработан *количественный* метод микроанализа состава тончайших пленок с измерением толщин от 0,3 до 170 μg/см^2. Предел обнаружения 1×10^{-17}− 5×10^{-18}г при разрешении 100−1000 нм. Погрешность анализа 3-5 % . [2].

Рентгенофлуоресцентный микроанализ (РФМА). Между РФА и РСМА существует огромное количество (до 10 порядков) объектов промежуточных размеров. Для таких объектов разработан метод, использующий технику электронно-зондового микроанализа, а методику − рентгенофлуоресцентного. Установка РФМА базируется на электронно- оптической колонне, создающей сфокусированный пучок электронов, бомбардирующих тонкую мишень − излучатель «прострельного» типа. Апертурная диафрагма формирует рентгеновский зонд, диаметром 0,1−1 мм, который направляется на выбранную под микроскопом анализируемую зону образца. Анализируемая масса составляет миллиграмм-микрограмм. Макетный микроанализатор обеспечивал предел обнаружения 10^{-2}–10^{-3} % [3]. Абсолютный предел обнаружения 10^{-10} г, что для пленочных образцов соответствует обнаружению монослоя на участке диаметром 1 мм.

Гибридные методы анализа, объединяющие рентгенофуоресцентный микроанализ с химическими методами обогащения. В микрограммовых навесках после электрохимического выделения Pb, Ni, Co предел обнаружения 2×10^{-8} моля (1.10^{-6} %) Для катализаторов на Ni-основе предел обнаружения для Pt и Pd 1×10^{-8} г.

Тонкослойная хроматография и РФМА− количественное рентгенофлулоресцентное определение микроколичеств элементов, выделенных на тонкослойных ионообменных пластинах. Локальность анализа 1,5мм предел обнаружения для Rb,Y 2×10^{-9}г. Принципиально новые возможности заключаются в получении количественных результатов по содержанию отдельных разновалентных форм нахождения элементов, четкого выделения границы фаз, степени разделения компонентов, изучении кинетики ионообменных процессов.

Альтернативный РФА- тонкие слои (навеска мг мкг). Особенности метода Трудности анализа были обусловлены высокими требованиями соответствия заданной марке материала, разнообразием их химических составов, различием форм материалов: листовой прокат, прутки, трубки, проволока различного диаметра, фольги и пленки, порошки, детали изделий. Формы и размеры никогда не укладывались в требования проведения стандартного рентгеноспектрального анализа. Основная проблема заключалась в том, что при анализе образцов необходимо было *исключить влияние* размеров и форм на результаты. Использовать в качестве аналитического сигнала отношение интенсивностей спектральных линий пары компонентов, которое не зависит от количества и формы анализируемой пробы. При этом исключаются все геометрические и было установлено, что отношение спектральных интенсивностей пар зависит от отношения концентраций их компонентов линейно. Это решало и вторую проблему РФА − получение из любых образцов *гомогенных* **у**нифицированных образцов − излучателей, требующихся для количественного РФА. Наконец, получение тонких слоев решало и третью, основную, проблему РФА **–** *исключение влияние матричных эффектов* на результаты.

Итогом работ по количественному рентгенофлуоресцентному анализу является установленная физическая закономерность − линейная зависимость интенсивности рентгеновских спектральных линий от *атомных* содержаний элемента.

Литература

1 Н.П. Ильин. А.Е. Киракосян, О.П.Фёдоров. «Метод количественного микроанализа по спектру рассеянных электронов».// Журнал аналитической химии. 1973.Т,28. вып. 9. С.1683-1689

2 Н.П. Ильин, И. Пожгаи. «Метод количественного рентгеноспектрального микроанализа свободных тонких пленок».// Журнал аналитической химии. 1979.Т.34. вып 9. С.1702−1713.

3. Н.П. Ильин, М.П. Волынец, Л.П. Китаева, Р.Н. Рубинштейн. «Рентгенофлуоресцентный микроанализ в тонкослойной хроматографии»// Журнал аналитической химии. 1984.Т,39. в. 12. С.2194-2199

4 Н.П. Ильин «Количественный рентгенофлуоресцентный анализ по относительным интенсивностям спектральных линий компонентов»// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т.73. № 9. С.8-17

AbsN_265

ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОГИБРИДНОГО ПОЛИКАПРОАМИДКРЕМНЕЗЕМНОГО КОМПОЗИЦИОНОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННЫЕ ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА

Кабулов[1] Б.Д., Залялиева[1] С.В., Юнусов[1] Ф.У., Ахунджанов[1] К.А., Красиков[2] В.Д., Шпигун[3] О.А

[1]*Государственное унитарное предприятие «Фан ва тараккиёт» при Ташкентском государственном техническом университете, kabulov@rambler.ru,*
[2]*Институт высокомолекулярных соединений РАН (С.-Петербург),*
[3]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва*

Наногибридные поликапроамидкремнеземные композиционные материалы, полученные с использованием золь-гель процесса, находят большой интерес в связи с благоприятными перспективами их использования в различных областях в виде дисперсий, пленок, монолитов и др. Вызывает интерес решение вопросов связанных с проблемой управления в ходе золь-гель синтеза не только размерами частиц композитов, но и формой и рядом других характеристик получаемых материалов.

Целью работы ставилось исследование свойств наногибридного поликапроамидкремнеземного композита, синтезированного золь-гель методом гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана (ТЭОС) в присутствии поликапроамида (ПКА), гидрохлорида L-лизина (ГХ L-лизин) и этанола, растворенных в муравьиной кислоте.

Полученные в виде пленки образцы гибридных материалов анализировали методом микроскопии, ИК-спектроскопии, термоокислительной деструкции и дифракции рентгеновских лучей.

Морфология образцов синтезированных гибридных композитов представляет собой ячеистую структуру, границы ячеек которой состоят также из более мелких ячеистых формирований. Однако, структурный наноуровень характеризует не только размерность дисперсной системы, но и особую внутриструктурную организацию вещества, то есть переход в принципиально новое качество с проявлением новых свойств

Изменения, наблюдаемые в ИК-спектрах синтезированных продуктов, свидетельствуют о том что, что в реакционной системе, состоящей из ТЭОС, ПКА и ГХ L-лизина, этанола и муравьиной кислоты развивается сложный комплекс химических и коллоидно-химических процессов, которые сопровождаются образованием промежуточных продуктов и формированием кремнеземной и новой полимерной фаз, связанных между собой водородными связями.

AbsN_264

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ В РАЗРАБОТКЕ НАНОГИБРИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИИ

Кабулов[1] В.Д., Залялиева[1] С.В., Юнусов[1] Ф.У., Ахунджанов[1] К.А., Красиков[2] В.Д., Шпигун[3] О.А.

[1]*Государственное унитарное предприятие «Фан ва тараккиёт» при Ташкентском государственном техническом университете, kabulov@rambler.ru,*
[2]*Институт высокомолекулярных соединений РАН (С.-Петербург),*
[3]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва*

Золь-гель химия обеспечивает рациональный путь для производства наногибридных полимеркремнеземных материалов при мягких термических условиях и является наиболее подходящей для технологии получения неподвижных фаз (НФ), предназначенных для хроматографических целей.

Рациональный дизайн и синтез НФ с заданными хроматографическими свойствами (структурные характеристики, селективность и т.д.) представляют важную задачу при разработке эффективных методов хроматографического разделения. Тенденция к миниатюризации аналитической техники привела к созданию капиллярной электрохроматографии (КЭХ) – высокоэффективному методу жидкофазного разделения. По сравнению с высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ) в капиллярной электрохроматографии к неподвижным фазам предъявляются более высокие требования, которые стимулировали разработку различных подходов к получению НФ. Одним из перспективных подходов в этом направлении и стал «золь-гель» метод.

Золь-гель метод применим для приготовления НФ в различных формах, таких как, поверхностное покрытие, микро- или субмикрочастицы и монолиты. Существенно важной стороной этого подхода является то, что заведомо могут быть выбраны золь-гель прекурсоры (исходные вещества) и другие строительные блоки для создания неподвижных фаз с необходимыми структурными и поверхностными свойствами.

Одностадийность процесса, то есть, проведение процесса в одном реакторе, и легкие термические условия (обычно комнатная температура) позволяют объединять полезные свойства как органических полимеров, так и кремнезема, а также усиливать и тонко регулировать хроматографическую селективность создаваемых наногибридных полимеркремнеземных НФ. Понимание основных химических реакций, протекающих в золь-гель процессе имеет важное значение для рационального дизайна и получения сорбционных материалов и НФ для хроматографии, так как это позволяет регулировать процесс, начиная от выбора исходных материалов (прекурсоров), добавляемых компонентов, растворителей, катализаторов, до конечных продуктов. Гидролитическая поликонденсация тетраэтоксисилана (ТЭОС), катализируемая кислотой протекает медленно с одновременным образованием разнообразных промежуточных продуктов гидролиза, конденсации и поликонденсации. При ступенчатом гидролизе ТЭОС образуются гидрооксипроизводные силана и спирт.

Реакции конденсации, в зависимости от взаимодействующих компонентов, протекают с образованием разнообразных конденсированных продуктов, спирта и воды. В результате взаимодействия промежуточных соединений и дальнейших актов гидролиза и конденсации в конечном итоге происходит формирование трехмерной сетки через образование разветвленного продукта поликонденсации. По достижении определенных размеров образовавшиеся первичные частицы агрегируются в домены, то есть частицы, размеры которых зависят от pH среды. При высоких значениях pH скорость реакции гидролиза и конденсации увеличивается. При получении монолитных кремнеземных колонок используется порообразующие реагенты: полиэтиленгликоль, полиэтиленоксид, полипропеленоксид, поверхностно активные вещества.

AbsN_174

ЭКСПЕРТНАЯ СИСТЕМА ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ ТИПА «ЭЛЕКТРОННЫЙ НОС»

Калач А.В.[1], Селеменев В.Ф.[2]

[1]*Институт Государственной противопожарной службы МЧС России, Воронеж,* a_kalach@mail.ru

[2]*Государственный университет, Воронеж*

Одной из актуальных задач современной аналитической химии является разработка экспрессных методов и средств внелабораторного анализа, позволяющих определять содержание компонента в режиме реального времени без трудоемких операций пробоотбора и пробоподготовки. Решение такой масштабной проблемы возможно при использовании сенсоров и сенсорных систем.

В качестве анализатора применяли оригинальную мультисенсорную систему типа «электронный нос» на основе пьезосенсоров. Объектами исследования выступали модельные системы на основе алифатических углеводородов (гексан, гептан, октан и нонан). Идентификацию алифатических углеводородов с применением «электронного носа» проводили с использованием экспертной системы (ЭС). В докладе рассмотрены этапы разработки и

особенности программной реализации ЭС. В основу работы ЭС положена полносвязная искусственная нейронная сеть (НС)– многослойный персептрон. Причем, для обучения НС использован модифицированный алгоритм обратного обучения ошибки. Кодирование химической структуры аналитов проводили на основе фрагментарных дескрипторов. Для компьютерной идентификации веществ использовали критерий *d,* учитывающий воспроизводимость и селективность определения. Выбор этого критерия проводили с использованием вероятностного подхода: при однократном определении пробы критерий *d* следует выбирать так, чтобы вероятность ложного обнаружения аналита и вероятность ошибочной идентификации углеводородов не превышали допустимый уровень. Вероятность пропуска сигнала оценивали с помощью функций Лапласа.

В результате настройки и оптимизации параметров НС средняя относительная погрешность обучения составила 5 %. Максимальные погрешности получены при малых содержаниях углеводородов в смеси и не превышают 8 %. При этом диапазоны варьирования управляющих параметров обучения ИНС: коэффициенты активации – 0,5 – 1; обучения 0, 2 – 0,75; инерции – 0 – 0,5; количество циклов обучения – 2000 – 17500. Время обучения сети составляло не более 3 мин. В таблице приведены данные о результатах определения алифатических углеводородов системой типа «электронный нос» с применением разработанной экспертной системы.

Таким образом, для интерпретации результатов работы мультисенсорной системы типа «электронный нос» предложен универсальный подход на основе комбинированного использования искусственных нейронных сетей и фрагментных дескрипторов, позволяющий проводить определение алифатических углеводородов в модельных смесях с погрешностью не превышающей 8 %.

Таблица. Контроль правильности определения некоторых токсикантов разработанной информационно-поисковой системой (d=0,5, σ=0,01)

Токсиканты	Δf, Гц	Δf_x, Гц	Δ_1	Δ_2	a	b	P*
Гексан	650	655	5	10	0	0,32	0,68
Гептан	565	585	10	8	0,044	0,54	0,42
Октан	435	450	3	5	0,014	0,23	0,77
Нонан	320	335	5	5	0	0,21	0,79

*P=1–a–b – частота правильного прогноза

AbsN_71

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГРАДИЕНТНО-СФОРМИРОВАННОГО РТУТНО-ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ВОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Каменев А.И., Витер И.П., Мишукова Е.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, kamenev_ai@mail.ru

В настоящее время в инверсионной вольтамперометрии (ИВ) широко используют ртутно-графитовые электроды (РГЭ) – твердые дисковые электроды из стеклоуглерода, углеситалла, пирографита, графита и др., поверхность которых модифицирована ад-атомами ртути. Микрокапельное покрытие, толщина которого может изменяться в диапазоне от $n \cdot 10^{-8}$ см до нескольких мкм, позволяет проводить на РГЭ инверсионные вольтамперометрические измерения. Известно несколько типов РГЭ, когда ртутное микрокапельное покрытие формируется в деаэрированном фоне при концентрациях 10^{-3} – 10^{-5} М ртути (II) предварительно перед определением – ex situ – или непосредственно в исследуемом растворе – in situ. Так как поверхность твердого электрода является энергетически неравноценной, то ее модифицирование ад-атомами ртути в указанных режимах обычно приводит к получению

неоднородного пленочного покрытия, что, в свою очередь, оказывает существенное влияние на результаты проводимых измерений, ухудшая их метрологические характеристики.

Для получения надежных результатов аналитических определений требуется сформировать воспроизводимое ртутное микрокапельное покрытие, устойчивое в исследуемом растворе и в процессе вольтамперометрического эксперимента. Для выяснения возможности выполнения указанных требований были исследованы состав и концентрации фоновых электролитов, изучены способы и условия формирования ртутного микрокапельного покрытия (потенциалы и времена стадий вольтамперометрического эксперимента, размеры подложек из различных углеродных материалов, концентрации растворов ртути(II) и др.), получения и растворения электрохимических концентратов, а также оптимизированы параметры модулированных разверток напряжения, генерируемых на ЭВМ.

Так как рабочий электрод в процессе измерений всегда модифицируется ад-атомами вводимой в раствор ртути(II) и микропримесями ионов металлов из фонового электролита, то «чистый» режим in situ на практике как правило не реализуется. Поэтому при формировании РГЭ мы использовали сочетание режимов ex situ и in situ при последовательном градиентом модифицировании ртутью поверхности подложки в исходном исследуемом растворе пробы в течение малого промежутка времени.

Можно оценить число слоев пленочного покрытия. Например, величина $l=4\cdot10^{-7}$ см, согласно литературным данным, для однократного цикла формирования РГЭ in situ отвечает примерно 12 монослоям. В нашем случае при $t_э=5$ с (3 цикла) в условиях предварительного формирования РГЭ ex situ, вычисленная толщина пленки меньше монослоя. В рабочем режиме измерений, включающем дополнительные стадии формирования РГЭ in situ и определения металла, величина l составляет около трех монослоев.

В ряде публикаций авторы не советуют работать на РГЭ с очень тонкими пленками. Предложенная нами процедура стабилизации микрокапельного покрытия позволяет проводить последовательное определение микрокомпонентов (например Cd, Pb и др.) в водах методами ИВ, используя однократно сформированный РГЭ, расширить круг одновременно определяемых на РГЭ элементов, повысить эффективность многокомпонентного вольтамперометрического анализа, обеспечивая аналитический контроль экологической безопасности водных источников.

AbsN_33

ON-LINE КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ИХ КАПИЛЛЯРНО-ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ.

Каменцев М.Я., Москвин Л.Н., Якимова Н.М.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,
mkamencev@narod.ru

Невысокая чувствительность капиллярного электрофореза с фотометрическим детектированием, связанная с малой длиной оптического пути, ограничивает сферу его применения в неорганическом анализе. Проблему низкой чувствительности капиллярного электрофореза (КЭ) решают, применяя более чувствительные детекторы, такие как ИСП-АЭС, ИСП-МС и другие [1]. Но есть и другой способ решения этой проблемы – использование on-line концентрирования аналитов, одним из наиболее перспективных вариантов которого является pH-стэкинг. На данный момент различные варианты pH-стэкинга применяются в основном для концентрирования органических амфолитов и слабых кислот [2]. В настоящей работе рассматривается возможность применения pH-стэкинга для on-line концентрирования ионов металлов в форме комплексов с органическими лигандами.

Возможности метода иллюстрируются примером определения ионов цинка (II) и кадмия (II) при их совместном присутствии. Достигнутые пределы обнаружения для цинка и кадмия составили 2 и 1 мкг/л соответственно.

Литература

1. Breadmore M. C. // Electrophoresis. 2007. V 28. p. 254-281

2. Карцова А. А., Бессонова Е. А. // Журнал аналитической химии. 2009. Т. 64. N 4. стр. 340-351.

AbsN_31

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОЛЕЙ ПОЛИМЕТИЛЕННАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТ И ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА

Каранди И.В., Булатникова Л.Н., Бузланова М.М.
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва,

margaret@ineos.ac.ru

Предложены методы потенциометрического титрования для определения солей полиметиленнафталинсульфокислот (ПМНСК) и полигексаметиленгуанидина (ПГМГ).

Соли ПМНСК служат основой пластифицирующих и водоредуцирующих добавок к бетонным смесям и используются в производстве железобетонных изделий и конструкций.

По своей структуре ПМНСК близки к анионным поверхностно-активным веществам. Однако известные методы экстракционного титрования в присутствии красителя в данном случае применить не удалось, поскольку продукты взаимодействия полимерных образцов с красителем не растворяются в органическом растворителе.

где n от 1 до 23

Нами изучена возможность определения солей ПМНСК потенциометрическим титрованием растворами четвертичных аммониевых оснований. Показано, что соли ПМНСК титруются количественно раствором цетилпиридинийхлорида в водной среде с окислительно-восстановительным индикаторным электродом.В процессе титрования образуются малорастворимые ионные ассоциаты

$$R\text{-}(CH_2)_nOSO_3^- + [N^+R_4]Cl^- \rightarrow [R\text{-}(CH_2]_nOSO_3]^-[R_4N]^+$$

Скачок потенциала находится в интервале +270мВ: +350мВ. Величина пробы ~5мг, концентрация титранта $1x10^{-2}$M. S^r=0,34.

Соли ПГМГ являются основным действующим веществом биоцидного лака «Интерцид»

$$\left[\sim(CH_2)_6\text{-}NH\text{-}\underset{\underset{NH_2^+A^-}{\|}}{C}\text{-}NH\sim \right]_n \quad \text{где } A^- \text{-кислотный остаток}$$

n=30-90

Они обладают широким спектром биоцидной активности, оказывая бактерицидное, фунгицидное, пестицидное и инсектицидное действие.

Нами изучена возможность потенциометрического титрования солей ПГМГ. Наличие в повторяющихся звеньях ПГМГ гуанидиновой группировки, содержащей две замещённые и одну протонированную аминогруппы, приводит к тому, что химические свойства ПГМГ во многом повторяют свойства полиаминов и четвертичных аммониевых оснований, что позволяет титровать их тетрафенилборатом натрия.

На примере ПГМГ-хлорида и ПГМГ-фосфата нами показано, что соли ПГМГ титруются количественно раствором тетрафенилбората с окислительно-восстановительным индикаторным электродом. При этом наблюдается образование нерастворимого белого осадка ионного ассоциата. При использовании 1×10^{-2}М раствора титранта. возможно определение 0,002% растворов солей ПГМГ.

AbsN_122

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ИММУНОАФФИННЫХ ПОКРЫТИЙ ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРАМФЕНИКОЛА

Карасева Н.А, Ермолаева Т.Н.

Липецкий государственный технический университет, г. Липецк, karaseva_nadia@mail.ru

Хлорамфеникол (ХАФ) применяется для лечения инфекционных заболеваний крупного рогатого скота и домашней птицы, вследствие чего его остаточные количества обнаруживаются в молочной и мясной продукции. Известные методы определения ХАФ (хроматографические и микробиологические) длительны и трудоемки, поэтому не отвечают требованиям, предъявляемым к методикам, используемым для рутинного контроля качества пищевой продукции.

Разработаны пьезокварцевые иммуносенсоры для определения ХАФ. Особое внимание уделено получению иммуноаффинного слоя на поверхности сенсора с учетом его устойчивости в жидких средах и при регенерации, доступности и высокой концентрации активных сайтов распознавания, минимальной массы и толщины, влияющих на чувствительность и диапазон определяемых содержаний.

С целью повышения устойчивости биочувствительного слоя изучены условия получения подложки на основе электрополимеризованных пленок, характеризующихся высокой адгезией к поверхности, сплошностью, минимальной толщиной, доступностью и равномерностью распределения функциональных групп для последующей ковалентной пришивки иммунореагентов. Процесс формирования покрытия контролировали методами пьезокварцевого микровзвешивания и атомно-силовой микроскопии в режиме прерывистого контакта на воздухе, учитывающих приращение массы, изменение структуры и общего рельефа поверхности по двум статистическим параметрам (R_a – средняя арифметическая шероховатость; PtP – размах высот).

Исследованы условия получения тонкопленочных покрытий на основе полианилина и полипиррола в потенциодинамическом режиме с линейной и циклической разверткой потенциала в диапазоне от -0,2 до +1,4 В со скоростью 10 мВ/с в кислых средах с различным значением pH. Рассмотрено влияние природы и концентрации фонового электролита, присутствующего в растворе, на структуру полимера и массу пленочного покрытия *(x* H_2SO_4 + 0,2 М $C_6H_5NH_2$, *x* HCl + 0,2 М $C_6H_5NH_2$, *x* $HClO_4$ + 0,2 М $C_6H_5NH_2$, где *x* – 0,1 М; 0,3 М; 0,5 М).

Полимерные покрытия с оптимальной массой, характеризующиеся минимальной толщиной и сплошностью, получены в режиме циклической поляризации в системе 0,3 М $HClO_4$ + 0,2 М $C_6H_5NH_2$. Выявлено линейное возрастание массы с увеличением числа циклов поляризации (N) при формировании покрытия. Увеличение продолжительности полимеризации (N>5) приводит к формированию пленок массой более 140 мкг, что сужает диапазон определяемых содержаний.

Характеристики пьезокварцевых иммуносенсоров с ковалентно пришитыми рецепторными молекулами с помощью глутарового альдегида на основе электрополимеризованных слоев полианилина и полипиррола сопоставимы с аналогичными характеристиками иммуносенсоров на основе γ-аминопропилтриэтоксисилана.

Разработанный сенсор был апробирован при определении хлорамфеникола в молоке и мясе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и администрации Липецкой области (грант № 09-03-97566_р_центр_а).

AbsN_294

СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ В ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Карцова Л.А., Бессонова Е.А., Поликарпов Н.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет, Санкт-Петербург

Институт Аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург,

kartsova@gmail.com, Lena_pol@inbox.ru

В последние годы отмечается повышенный интерес к дендримерам и сверхразветвленным полимерам в связи с выявлением возможностей их использования в качестве стационарных и псевдостационарных фаз в хроматографии и капиллярном электрофорезе. Это – высокоструктурированные трехмерные макромолекулы с молекулярной массой в диапазоне 10-10^3 кДа. Дендримеры имеют сходную с мицеллами внутреннюю и внешнюю топологию: упорядоченные структуры с заряженными терминальными группами. Их можно рассматривать как мономолекулярные мицеллы. На перспективность их использования в методах разделения можно рассчитывать и на основании таких свойств как способность образования комплексов типа «гость-хозяин», термическая стабильность, возможность изменения растворимости и полярности, стабильная мицеллоподобная структура.

В нашей исследовательской группе накоплен значительный опыт во всех вариантах мицеллярной и микроэмульсионной электрокинетической хроматографии (ЭКХ). Полученные результаты относительно влияния мицелл на параметры миграции аналитов гидрофобной и гидрофильной природы сопоставлены со сверхразветвленными полимерами. Для этой цели синтезированы водорастворимые олигосахаридные производные сверхразветвленного полиэтиленимина с различной степенью замещения, что обуславливает различие и в их гидрофильности. Структуры полимеров подтверждены спектрами протонного магнитного резонанса (ПМР) и С13.

Изучено влияние синтезированных полимеров в качестве псевдостационарных фаз в ЭКХ на эффективность и селективность разделения нейтральных или гидрофобных (стероидные гормоны, жирорастворимые витамины) и ионогенных или гидрофильных (витамины группы В и С; белки: лизоцим, миоглобин, инсулин, и альбумин), биологически активных веществ.

Использование немодифицированных кварцевых капилляров в КЗЭ ограничено из-за сорбции положительно заряженных биополимеров на внутренних стенках капилляров, что приводит к невоспроизводимости параметров миграции. Показано, что присутствие сверхразветвленного полимера в составе буферного электролита динамически модифицирует поверхность кварцевого капилляра, что препятствует адсорбции белков на стенках капилляра, увеличивая воспроизводимость параметров, повышая эффективность и селективность разделения.

AbsN_370

БЕССТАНДАРТНАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ НИКОТИНА В УСЛОВИЯХ ГАЗОАДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ

Кашкаров Б.И., Яшкин С.Н., Светлов Д.А.

ГОУ ВПО "Самарский государственный технический университет", г. Самара,

physchem@samgtu.ru

Хроматографические методы в настоящее время широко применяются в аналитической практике для анализа объектов различной природы и состава. Использование высокоселективных детекторов в хроматографическом анализе позволяет однозначно провести идентификацию того или иного компонента в анализируемой смеси. Однако в ряде случаев проведение качественного анализа затруднено отсутствием стандарта или, например, масс-

спектра в базе данных. В связи с этим актуальной становится разработка бесстандартных методов идентификации.

В работе проведено комплексное газохроматографическое исследование содержания никотина в табаке папирос ″Беломорканал″. Для этого на первом этапе исследования была осуществлено извлечение никотина методом непрерывной экстракции из навески табака массой 1.5 г диэтиловым эфиром в течение 6 ч, с последующим концентрированием. После этого в условиях газоадсорбционной хроматографии на колонке (длина 90 см, внутренний диаметр 2 мм) с графитированной термической сажей (ГТС) марки Carbopack C (″Supelco″) были подобраны оптимальные условия газохроматографического анализа никотина из полученного экстракта табака. Экспериментально получены основные термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) никотина на ГТС, а также индексы удерживания Ковача.

Для идентификации никотина была использована полуэмпирическая молекулярно-статистическая теория адсорбции (ПМСТА), базирующаяся на модели двумерного идеального газа, которая позволяет априорно рассчитывать ТХА молекул на базисной грани графита. Для этого на основании геометрических параметров молекулы никотина полученных методом дифракции электронов в газовой фазе (газовая электронография) и известных атом-атомных потенциальных функций (ААП) парного межмолекулярного взаимодействия атомов молекулы с атомами углерода графита были рассчитаны ТХА никотина. При этом в процессе расчета ТХА ААП атомов азота в молекуле никотина были взяты различными. Так, для атома азота в пиридиновом кольце использованы ААП атома азота в пиридине, а для атома азота в пирролидиновом фрагменте – ААП для аминогруппы в аминоалканах. Из теоретически полученных ТХА также были рассчитаны ИУ. Сопоставление экспериментальных и теоретически рассчитанных ТХА и ИУ показало их удовлетворительное соотношение, не превышающее ошибку хроматографического эксперимента. Правильность проведения качественного анализа никотина было подтверждено методом хромато-масс-спектрометрии.

Следующим этапом данной работы будет являться определение содержания никотина в табаке папирос ″Беломорканал″, а также качественный и количественный анализ других производных никотина – норникотина и котенина.

AbsN_134

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ В ГИДРОЛИЗНЫХ СРЕДАХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

Кинд[1,2] А.В., Костюк[1] И.О., Васильева[1] И.А., Выглазов[2] В.В.

[1]ЗАО «Центр исследования и контроля воды», Санкт-Петербург, avkind@gmail.com
[2]Санкт-Петербургская государственная Лесотехническая академия им С.М. Кирова

Промежуточным продуктом в производстве пищевого ксилита является пентозный гидролизат растительного сырья - технический раствор ксилозы. От выбора наиболее эффективной схемы очистки пентозного гидролизата во многом зависит качество ксилита, который используется как сахарозаменитель в питании больных диабетом, а так же как противокариозное средство в жевательной резине и зубных пастах.

В процессе кислотного гидролиза древесины, содержащей биополимер лигнин, образуются ароматические соединения, в том числе фенолы. Содержание низкомолекулярных фенолов в гидролизате достигает 20 мг/л [1]. Фенолы - токсичные соединения, оказывающие неблагоприятные воздействие на организм даже при низких концентрациях, их присутствие в пищевом ксилите недопустимо. По этой причине количественное определение фенолов в гидролизных средах и контроль за их содержанием на основных стадиях очистки гидролизата является актуальной задачей.

Из многих существующих методов определения фенолов в водных средах [2-3], выбран вариант жидкостной хроматографии с электрохимическим детектированием. Этот метод обладает высокой чувствительностью и селективностью по отношению к фенолу и может быть использован для его прямого определения в относительно чистых пробах. Однако при определении низких концентраций фенола в таких многокомпонентных системах как

гидролизаты древесины возникает необходимость в предварительной очистке и концентрировании пробы. Концентрирование органических экстрактов, необходимое для повышения чувствительности при инструментальном анализе, как правило, приводит к существенным потерям фенола.

Выделение фракции фенола из гидролизата древесины отгонкой с водяным паром позволяет одновременно решить проблему концентрирования и очистки пробы от веществ, мешающих определению фенола. Нижний предел определения фенола при использовании такого подхода составляет 0,1 мкг/л. Правильность определения фенола в пробах гидролизата древесины подтверждена результатами анализов проб с добавкой раствора фенола.

Литература

1. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. М.: Лесн. Пром-ть, 1989. 496 с.
2. Сониясси Р., Сандра П., Шлет К. Анализ воды: органические микропримеси. СПб.: ТЕЗА, 1995. 248с.
3. Другов Ю.С. Экологическая аналитическая химия. СПб.: Анатолия, 2000. 432с.

AbsN_166

ГИБРИДНАЯ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА НАПИТКОВ НА ОСНОВЕ ОПТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Кирсанов Д.О.[1], Легин А.В.[1], Папиева И.С.[1], Рудницкая А.М.[1,2], Карцова Л.А.[1], Бочарников А.[3], Артюшенко В.Г.[3], Богомолов А.Ю.[4]

[1]*Санкт-Петербургский Университет, Химический Факультет, papieva_irina@mail.ru*
[2]*Университет Aveiro, Aveiro, Португалия*
[3]*Fibre Photonics Ltd, Берлинский офис, Берлин, Германия*
[4]*J&M Analytik AG, Эссинген, Германия*

Аналитический Контроль Процессов (АКП; Process Analytical Technology, PAT), предложенный в 2004 г, предназначен, в первую очередь, для анализа сложных биотехнологических образцов. Основная идея АКП – переход от традиционного, дискретного, параметрического контроля процессов и качества продукта к многомерным, «умным» и быстрым (в идеале – непрерывным) методам. Для биотехнологического мониторинга прекрасно зарекомендовали себя методы электрохимические и оптической спектроскопии.

Так, электрохимическая сенсорная система «*электронный язык*» (ЭЯ) успешно применена для многопараметрического анализа таких сложных биотехнологических сред, как ферментационные жидкости в пищевой и фармацевтической промышленности, производстве биогаза, для контроля процессов загрязнения промышленного оборудования нитчатыми грибками и дрожжами, а также для контроля качества и аутентичности многих продуктов, получаемых с использованием биотехнологий в пищевой промышленности, фармацевтике, изготовлении вин и крепких напитков и т.д.

Распространение АКП привело к широкому промышленному использованию оптической спектроскопии, особенно, в ближней ИК-, ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Помимо высокой информативности и доступной цены, спектроскопические методы обычно нетребовательны к пробоотбору, позволяя проводить быстрые измерения.

Основная идея данной работы – создание комбинации двух современных аналитических методов – «электронного языка» (ЭЯ) и «оптической спектроскопии» (ОС) и ее испытание в качестве нового мультисенсорного инструмента. Будучи основанными на различных принципах, ЭЯ и ОС обеспечивают получение комплементарной информации об анализируемом объекте. Такое синергическое слияние позволяет получить новую, гибридную систему, превосходящую возможности спектроскопического и электрохимического анализа в отдельности и работающую в режиме реального времени.

Для проверки эффективности описанного подхода проведен физико-химический анализ пива, как типичного продукта биотехнологии. Исследованы двадцать различных марок пива, произведенного в Германии, России и Чехии, включающих высококачественные светлые сорта, имеющие близкий состав; заведомо различающиеся сорта – темное, безалкогольное,

содержащее дрожжи и фильтрованное светлое; сопоставлялись также образцы одной марки пива, произведенные в России и Германии.

Специализированными лабораториями в Германии определялся стандартный набор параметров качества пива: экстрактивность, содержание алкоголя, мутность, цветность и др. Кроме того, профессиональной панелью дегустаторов оценены вкусовые характеристики образцов. Параллельно, все образцы были проанализированы гибридной системой ЭЯ-ОС. В докладе представлены результаты анализа данных, полученных от системы ЭЯ-ОС, их корреляция со стандартным физико-химическим анализом пива, а также с оценками панели дегустаторов.

AbsN_151

СНЕГ КАК ОБЪЕКТ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ: ПРОБЛЕМЫ ПРОБООТБОРА, ПРОБОПОДГОТОВКИ И АНАЛИЗА

Коковкин[1,2] В.В., Рапута[3] В.Ф., Чебочаков[1] Д.С.
[1]*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, basil@niic.nsc.ru*
[2]*Новосибирский государственный университет*
[3]*Учреждение Российской академии наук Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН*

Исходя из условий формирования и существования, снежный покров – это сложная гетерогенная система, включающая воду в твердом состоянии, как основной компонент (ее содержание обычно более 99 %), а также примесные твердые фракции аэрозольных частиц. Именно эти аэрозольные фракции и представляют наибольший интерес при исследованиях снежных проб, т.к. по их характеристикам можно судить об источниках поступления аэрозолей. Снежный покров, находящийся под воздействием воздушных выбросов источников различной пространственно-временной структуры можно использовать в качестве индикатора загрязнения территории.

Традиционно отбор снежных проб для выявления загрязнения снежного покрова проводят по определенным маршрутам, как правило, приуроченным к системе подъездных путей. Техника пробоотбора обычно стандартная. Число взятых проб не регламентируется. Следует отметить, что использование обычных подходов для выявления зон загрязнения требует более значительных усилий. Нами предлагается для оптимизации маршрутов пробоотбора и минимизации числа проб учитывать тип источника (точечный, линейный, площадной) и его характеристики (высота трубы, мощность выброса и др.), длительность периода снегонакопления, повторяемость направлений ветра. При пробоподготовке, заключающейся в топлении проб, происходит растворение части аэрозольных компонентов в воде и, таким образом, изменение состава первичных фракций. Для их восстановления предлагается проводить химико-термодинамическое моделирование равновесного состава в неорганической подсистеме водного раствора.

Среди неорганических компонентов химического состава в растворах после топления проб обычно определяют макрокомпоненты, которые представлены такими катионами как кальций, магний, натрий, калий, аммоний, а также анионами – гидрокарбонат, сульфат, хлорид, нитрат, нитрит, фторид, гидрофосфат. Современными многоэлементными методами, которыми предлагается их определять, являются ионная хроматография и капиллярный электрофорез. Среди микроэлементов в наибольших концентрациях в растворах присутствуют железо, алюминий, медь, цинк и др. В осадках обычно определяют те же элементы, которые перечислены выше для растворов. Для определения перечисленных элементов используют такие многоэлементные методы как ИСП-АЭС, ИСП-МС и др. Органические компоненты, представляющие наибольший интерес в воздушных выбросах, - это полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые определяют методом ГХ-МС после экстракционного концентрирования. Для зон с интенсивной антропогенной деятельностью

представляется важным изучение содержания белка в снеге, а также микробиологического состава. В докладе приводятся и обсуждаются результаты, полученные авторами за период 1995-2010 гг.

Работа частично выполнена в рамках междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН N84.

AbsN_258

ПРИМЕНЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ПРИ ВЕТЕРИНАРНОМ КОНТРОЛЕ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОДУКЦИИ И КОРМОВ

Калмыков М.В., Иванова Г.В.

ФГУ ЦНМВЛ, г.Москва, CNMVL@mail.ru

Одним из основных факторов устойчивого и прогрессивного развития общества и социально-экономической стабильности страны является увеличение производства сельскохозяйственной продукции и обеспечения ей населения.

Потребность в организации и проведении государственного ветеринарного мониторинга остатков запрещённых и вредных веществ в организме сельскохозяйственных животных и продуктах животного происхождения в Российской Федерации продиктована необходимостью предотвращения поступления на потребительский рынок страны некачественных и опасных импортных продуктов животного происхождения и экспорта безопасной и качественной Российской продукции.

Ветеринарные лаборатории Россельхознадзора проводят исследования безопасности продукции животноводства и кормов с использованием современных методов химического анализа. Значительный вклад в обеспечение безопасности продукции вносят также государственные ветеринарные лаборатории субъектов Федерации.

Группы веществ, подлежащих государственному ветеринарному контролю в соответствии с Планом мониторинга РФ 2010 года.

Группа А (А1-А6) – вещества, имеющие анаболический эффект, хлорамфеникол, нитрофураны, производные нитроимидазола и др. (тб.2.Приложения к Регулированию Комиссии (ЕС) № 37/10 от 22.12.2009г.).

Группа В (Б) – ветеринарные лекарственные средства и ксенобиотики.

1. Антибактериальные вещества, включая сульфаниламиды и хинолоны.

2. Другие ветеринарные лекарственные средства:

a)ангельминтики;

в)кокцидиостатики;

c)карбаматы и пиретроиды;

d)седативные средства;

e)нестероидные противовоспалительные средства;

f)другие фармакологически активные вещества.

Другие вещества и ксенобиотики:

a) хлорорганические соединения, включая ПХБ;

в) фосфорорганические соединения;

c) химические элементы;

d) микотоксины;

e) красители (малахитовый зеленый и произв.в аквакультуре);

f) другие вещества (гистамин, радионуклиды, агрохимикаты и др.).

Для контроля безопасности продукции животного происхождения и кормов применяются: ИФА, газовая хроматография и хромато-масс-спектрометрия, инверсионная вольтамперметрия и ионометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия, масс-спектрометрия

индуктивно связанной плазмы (ИСП-МС), тандемная жидкостная масс-спектрометрия и другие современные методы.

Применение современных аналитических методов в ветеринарных лабораториях способствует повышению эффективности системы ветеринарного контроля в Российской Федерации и обеспечению безопасности как продукции, произведенной в нашей стране, так и продукции импортного происхождения. По результатам мониторинга в 2009 году выявлено 3,4% продукции животного происхождения, не отвечающих ветеринарно-санитарным требованиям и нормам.

AbsN_326

ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СЛЕДОВ СКАНДИЯ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМИ СОРБЕНТАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ РАЗЛИЧНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Карпушина Г.И. [*], Дегтярева О.А. [*], Симакова О.Е. [*], Оскотская Э.Р. [*], Басаргин Н.Н. [**]
[*]*Орловский государственный университет, Орел,*
[**]*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва*

Анализ природных минеральных объектов, содержащих небольшие количества скандия, является сложной аналитической задачей. Основные методики спектрофотометрического определения Sc не всегда удовлетворяют современным требованиям по пределу обнаружения и требуют его отделения от сопутствующих элементов. Для повышения чувствительности анализа перспективным является разработка комбинированных методов, включающих предварительное концентрирование элемента. Использование наряду с другими, полимерных хелатообразующих сорбентов (ПХС) позволяет осуществить индивидуальное или групповое выделение микроэлементов из больших объемов растворов сложного состава, снизить предел обнаружения, устранить или значительно снизить влияние макрокомпонентов, что повышает надежность и точность анализа. Перспективным представляется целенаправленный выбор, синтез и применение сорбентов в соответствии с целями анализа.

Цель работы: сравнить химико-аналитические характеристики процесса сорбции скандия сорбентами, содержащими различные функциональные группы.

Для эксперимента были выбраны ПХС, содержащие различные функционально аналитические группы (ФАГ) и различные заместители в структуре:

а) о,о′-диокси-азо-функциональную группировку;

б) о-окси-карбокси -функциональную группу;

в) о-диокси-функциональную группировку

Эти сорбенты представляют собой тонкодисперсные порошки темно-коричневого цвета, нерастворимые в воде, кислотах, щелочах и органических растворителях.

Были изучены физико-химические и аналитические характеристики сорбентов, в частности: степень вхождения ФАГ; $pK_{ион.}$ ФАГ; оптимальный интервал pH; pH_{50} сорбции; количество протонов, вытесняемых из ФАГ ионом элемента; сорбционная емкость сорбента - СЕС, мг/г; степень сорбции - R,%; время - τ, температура, избирательность сорбции. Обсужден вероятный химизм сорбции. Были установлены оптимальные условия сорбции скандия.

Сорбенты групп «*а*», извлекают микроколичества скандия: R=98-100%, при 20±5°C; $pH_{опт.}$=1,0 – 6,0; СЕС=14 - 16 мг Ме /г; τ=15 - 30 мин.

Сорбенты группы «*б*» извлекают микроколичества скандия (R = 85-95%) из воды в статических условиях при 20±5°C; $pH_{опт.}$=2,6 - 5,5; СЕС=10 - 15 мг Ме /г; τ=10 - 30 мин.

Сорбенты групп «*в*», извлекают микроколичества скандия: R=85-95%, при 20±5°C; $pH_{опт.}$=2,5 - 5,0; СЕС=11 - 16 мг Ме /г; τ=5 - 60 мин.

AbsN_289

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННЫХ В ВОДЕ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С ПОМОЩЬЮ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДНЫХ СЕНСОРОВ

Коваленко В.В.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва,
vladvy@rambler.ru

Среди газовых сенсоров наибольшее распространение получили полупроводниковые оксидные сенсоры на основе SnO_2. Принцип их работы основан на увеличении проводимости пленки дисперсного SnO_2 за счет восстановления его поверхности или уменьшения парциального давления кислорода. Чувствительность сенсора к определенным газам-восстановителям изменяется искусственно за счет введения в оксид веществ (металлов и полуметаллов), влияющих на его каталитические и адсорбционные свойства; изменение рабочей температуры и использованием фильтров [1].

Оксидные сенсоры применяются для оценки общего загрязнения воздуха и контроля утечек токсичных и взрывоопасных газов, таких как, природный газ, фреон, CO, H_2, NH_3, H_2S. Широко применяются мультисенсорные анализаторы газов, в которых газовая среда анализируется несколькими сенсорами одновременно. При этом каждый из сенсоров отличается чувствительностью к определенному компоненту. Линейный диапазон одного сенсора не превышает двух порядков, но общий диапазон измерений составляет от 1 до 10000 ppm.

Настоящая работа направлена на выяснение возможности использования сенсоров на основе SnO_2 в качестве чувствительного элемента анализатора растворенных в воде летучих органических веществ, испаряющихся при комнатной температуре. В созданном для этих целей устройстве использовали коммерчески доступный неселективный SnO_2 сенсор с заявленным диапазоном измерения концентрации горючих газов 100 – 10000 ppm [2].

Использовали водные растворы, содержащие 0,01 – 0,1 масс.% толуола и гексана и 0,01 – 1 масс. % этилового и бутилового спиртов. Коэффициент распределения K_{lg} для веществ первой группы в системе вода-воздух составляет K_{lg}~1, для второй группы K_{lg}~1000. Была исследована реакция сенсора при двух вариантах экстракции: из потока воды и с ручным вводом в измерительную камеру газа после предварительного концентрирования в шприцевом экстракторе с объемом жидкости и газа 3 мл. Отклик сенсора, в виде увеличения электропроводности, при исследуемых концентрациях водно-органических растворов, составил от 10 - 95% .

Изменение сигнала сенсора качественно совпадало с расчетными концентрациями углеводородов в газовой фазе с учетом коэффициента распределения. При этом для спиртов чувствительность оказалась выше, что может быть связано с проявлением селективности сенсора к более полярным и кислородсодержащим органическим соединениям. Время восстановления сигнала сенсора при однократном вводе пробы из шприцевого дозатора составило 2-5 мин., в зависимости от температуры сенсора.

Показана принципиальная работоспособность сенсорного анализатора летучей органики растворенной в воде, с использованием в качестве чувствительного элемента оксидного сенсора на основе SnO_2.

Литература

1. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях/ И.А.Мясников, В.Я.Сухарев, Л.Ю.Куприянов, С.А.Завьялов. – М.: Наука, 1991.- 327с.
2. Figaro: датчики газов. – М.: Издательский дом «Додека-XXI», 2002. – 67с. – (Библиотека электронных компонентов, вып.30).

AbsN_92

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В БЕСФЕРМЕНТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ И ИММУНОСЕНСОРАХ.

Козицина[1] А.Н., Брайнина[2] Х.З.

[1]*Уральский государственный технический университет – УПИ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, г. Екатеринбург*

[2]*Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург*, kozitsina@mail.ustu.ru

В работе рассматриваются два аспекта применения электрохимических методов в сенсорах для медицинской диагностики:

1) в сенсорах-биомиметиках,

2) в бесферментных иммунохимических сенсорах;

Главной структурной частью сенсоров (иммуно-, био-) является, как правило, фермент, катализирующий реакцию, в которой участвует определяемое вещество, и обеспечивающий высокую селективность анализа. Проблему исключения ферментов решают путем создания сенсоров – биомиметиков или использования меченых собственно наночастиц или белков, меченых наночастицами.

1. Нами синтезированы и использованы катализаторы, содержащие Ni(II) (нанооксид никеля и органические: 1,1,1,7,7,7-гексафторгептан-2,4,6-трикетонат диникеля (II) тетрагидрат, 4,4,5,5,6.6,7,7,7-нонафтор-1-фенилгептан-1,3-дикетонат-никеля (II)) для определения креатинина и мочевины. Для разделения определяемых и сопутствующих мешающих компонентов как первое приближение к созданию собственно сенсора-биомиметика, использовали фильтрацию через колонки, заполненные полимером (акриловой кислотой и сополтмером дивилбензолом) с «отпечатками» креатинина или ионообменным сорбентом при определении мочевины. Таким образом, удалось создать систему по эффективности не уступающую ферментам уреазе и иминогидролаза креатинина (или амидогидролаза креатинина).

2. На примере определения микроорганизма *Salmonella typhimurium* показаны возможности реализации гибридного иммуноанализа, включающего стадии локализации магнитных наночастиц на патогенной клетке или антигене, магнитную сепарацию избытка наночастиц и магнитное концентрирование патогенов на подложке или трансдьюсере. Источником информации о концентрации патогенов служит либо концентрация ионов железа в растворе, полеченном растворением иммунокомплексов, содержащих наночастицы, либо ток электрохимических превращений электрохимически активного полимера (полипиррол), в который предварительно были инкапсулированы магнитные наночастицы.

Выражаем искреннюю благодарность заведующему академику РАН Чарушину В.Н. и сотрудникам лаборатории гетероциклических соединений, заведующему пррофессору Салоутину В.И и сотрудникам лаборатории фторорганических соединений и аспирантам кафедры физики и химии Уральского государственного экономического университета Глазыриной Ю.А. и Деденевой С.С. за предоставление экспериментальных результатов.

AbsN_150

ГРУППОВЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ: СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ

Коковкин В.В.

Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Новосибирский государственный университет, basil@niic.nsc.ru

В настоящее время для определения сложных аналитов, в которых представлена не одна молекулярная форма, применяют групповые методы (ГМ). Эти методы позволяют определять не конкретную форму компонента в анализируемой фазе, а всю совокупность форм (или группу), обладающую регистрируемым данным методом свойством. Типичными примерами ГМ являются методы определения органических соединений с помощью фотометрии функциональных групп в УФ-, видимой или ИК-областях спектра; кислотно-основное, осадительное или окислительно-восстановительное титрование и др. Наибольшее значение ГМ имеют в анализе природных и сточных вод, где их используют для определения таких показателей, окисляемость вод, общее содержание фенолов, анионных ПАВ, катионных ПАВ, неионогенных ПАВ, жиров, нефтепродуктов и т.д. Несомненным достоинством ГМ является то, что они позволяют для определяемой группы веществ, находящихся в анализируемой фазе, сопоставить некоторый средний параметр.

При использовании ГМ в анализе сточных и природных вод в некоторых случаях имеют дело со смесями веществ неопределенного состава, для которых известно только то, что данная группа веществ может в них присутствовать. Для оценки показателя рекомендуется использовать вещества сравнения или эталонные смеси, по которым строят градуировочный график. Очевидно, что если аналит отличается от вещества сравнения, то результат определения будет содержать систематическую погрешность, которая зависит от применяемого метода, используемой концентрационной шкалы, определяемого вещества и состава смеси. По нашему мнению, проблема оценки правильности результата для такого случая недостаточно освещена в имеющейся литературе. С вышеупомянутой сопряжена проблема идентификации полифункционального аналита с помощью ГМ. Так, при определении четвертичных аммониевых катионов может возникать проблема идентификации аналита из ряда известных катионов. В технологическом синтезе НПАВ существует проблема определения среднего числа оксиэтильных групп (n), присоединенных к некоторому гидрофобному радикалу с известной молярной массой.

В докладе обсуждается проблема правильного определения полифункциональных аналитов в ряду их гомологов на примере четвертичных катионов аммония и НПАВ. Предложен способ определения неизвестного аналита, который для четвертичных катионов аммония заключается в определении концентрации методом титрования и измерения показателя гидрофобности. Для НПАВ способ заключается в комбинировании двух групповых методов – потенциометрического титрования тетрафенилборатом натрия и УФ спектрофотометрии с применением единого вещества сравнения. Это позволяет идентифицировать и количественно определять содержание аналитов.

Рассмотрена и обсуждена проблема разделения аналитов по группам родственных веществ из их смесей в растворе с применением метода трехфазной экстракции и последующего определения суммы компонентов каждой из групп методом ИК-спектрофотометрии.

AbsN_36

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА ЖИДКИХ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ И НАПИТКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ В КАЧЕСТВЕ КОНЦЕНТРАТОРОВ ПРИМЕСЕЙ

Колесов Г.М., Михайлова А.В., Саввин С.Б.

Учреждение Российской академии наук Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, г.Москва,
drkolesov@mail.ru

Реакторный нейтронно-активационный анализ (НАА) в качестве неразрушающего метода и в виду низких пределов обнаружения большого числа элементов остается практически непревзойденным методом исследования элементного состава разнообразных объектов [1, 2]. Некоторые ограничения были связаны лишь с анализом жидких проб из-за необходимости их упаковки в герметические ампулы, что сказывалось на числе одновременно облучаемых проб в канале реактора и соответственно на производительности метода.

Применение для предварительного концентрирования примесей известных сорбентов (или твердофазных экстрагентов) обычно затруднено из-за высокой фоновой активности матрицы облученного сорбента, или оно вообще невозможно в виду сложного состава растворов. Использование для извлечения примесей сильно набухающих сорбентов [3], как полагаем, позволит снять эти ограничения и расширить возможности метода особенно при анализе пищевых продуктов и биологических проб, что исключительно важно в настоящее время. Тем более, что мало надежных методов определения даже реперных элементов, например, брома в молоке; хотя источники его поступления известны (выхлопные газы, инсектофунгициды, лекарства для животных). Анализ подобных проб затруднен, сложна при этом и стадия пробоподготовки.

В настоящей работе эта операция упрощена и сведена к простому извлечению анализируемых компонентов полимерными сетчатыми гидрогелями (на основе полиакриламида и акриловой кислоты) [3], способными поглощать и удерживать воду (в соотношении 1:500). Были исследованы пробы готовых и свежих фруктовых и овощных соков, молока и молочных продуктов, вина, пива и биологических жидкостей. Набухший гидрогель (включивший все содержимое раствора) высушивался и отбиралась проба для анализа. Последующая информация о химическом составе получалась методом ИНАА, возможности и преимущества которого отражены в работах [1, 2]. Из одной навески (массой 10-20 мг) обычно определяется около 45 элементов (Na, K, Rb, Cs, Ca, Ba, РЗЭ, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Se, As, Sb, Th, U, Zr, Hf, Au, Ag и другие) на уровне концентраций до 10-8 % с погрешностью от 5 до 20 %.

Таким образом, применение сильнонабухающих гидрогелей позволило существенно упростить подготовку проб к анализу, расширить возможность ИНАА, повысив его эффективность и привлекательность.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 20.

Литература

1. Колесов Г.М. Реакторный нейтронно-активационный анализ в системе контроля объектов окружающей среды // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 49. №12. С. 1252.
2. Шубина Н.А, Колесов Г.М. Факторы преимущества в оптимизированном инструментальном нейтронно-активационном анализе некоторых объектов биосферы//Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 3. С. 260.
3. Казанский К.С., Дубровский С.А., Антощенко Н.В. Характеристики и структура полиэтиленоксидных гидрогелей, получаемых через макромономеры. //Высокомолекулярные соединения. Серия А.1997. Т.39. №5. С. 816.

AbsN_354

РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ ДЛЯ КАРТИРОВАНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ПО ДАННЫМ ГАММА-АКТИВАЦИОННОЙ АВТОРАДИОГРАФИИ

Колотов В.П., Гроздов Д.С., Догадкин Н.Н.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, РАН, Москва, dsgrozdov@rambler.ru

Для повышения информативности цифровой авторадиографии предложено использовать восстановление динамики распада смеси радионуклидов посредством математического анализа серии авторадиографических изображений, полученных при «охлаждении» образца.

Разработан ряд программ. Так, для унификации перевода авторадиографических изображений в цифровую форму с помощью различных сканеров разработана программа ImgConversion. Программа преобразует цифровое изображение, полученное с помощью того или иного физического сканера, в новое изображение, приписываемое так называемому «виртуальному сканеру», особенностью которого является линейный отклик от оптической плотности.

Для картирования серии предварительно подготовленных и совмещенных цифровых изображений разработана программа ImgMapping (рис. 1).

Рис. 1 *Основное окно программы ImgMapping*

В главном окне программы пользователь выбирает серию изображений из базы данных, в которой содержится информация о каждой авторадиограмме: условия получения, тип пленки, время охлаждения, параметры виртуального сканера и т.д. С помощью линейного МНК программа рассчитывает значения периода полураспада коротко и долгоживущей компоненты для каждого пикселя серии изображений. Имеется возможность аппроксимации полученных данных одной прямой, если значения периодов, при разложении на две компоненты сравнительно близки. Программа также обеспечивает возможность учета нелинейного характера зависимости оптической плотности авторадиограммы от флюенса бета-частиц. В результате работы программы заполняются двумерные массивы для каждого пикселя серии изображений, содержащие оцененные значения периодов полураспада и соответствующие погрешности.

Для визуализации результатов расчетов, дочернее окно программы генерирует серию вторичных (мета) изображений. На этом этапе можно не только выделить зоны интереса, содержащие включения тех или иных элементов, но и проследить распределение динамики распада радиоактивности в задаваемых интервалах значений периода полураспада.

Для более детального анализа зон интереса программа генерирует данные для построения гистограммы периода полураспада (рис. 2), которая характеризует распределение количества пикселей для различных значений периода полураспада в выделенной области на маске. Маска представляет собой изображение на котором выделены зоны интереса,

закрашенные черным цветом. Экспериментально обнаружено, что гистограмма периода полураспада для зоны, содержащей включения элементов платиновой группы содержит два пика: основной, который характеризует период полураспада радионуклида наведенного во включении и дополнительный (примерно в 10 раз меньше основного). Образование дополнительного пика связано с рядом факторов, таких как: зернистость авторадиограмм, погрешность при совмещении авторадиограмм для обработки, эффекта гало и другими. Гистограмма периода полураспада позволяет более точно рассчитать значение периода полураспада основного пика, что было невозможно при ручной обработке.

Рис. 2 *Гистограмма периода полураспада одной из зон интереса, выделенной с помощью маски.*

Полученные результаты анализа зон включений образца полиметаллических руд соответствуют данным сканирующей электронной микроскопии.

Современные инструментальные методы (СЭМ, электронный микрозонд) обеспечивают задачи многоэлементного анализа поверхности. Но их предел обнаружения составляет обычно доли процента, а площадь анализируемой поверхности - доли см^2. Разработанный подход характеризуется более низким пределом обнаружения и обеспечивает анализ образцов с поверхностью в десятки см^2, что обоснованно позволяет его позиционировать как скрининговый метод для обнаружения микровключений.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-03-00140-а.

AbsN_202

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДА: ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В ЗОЛОТОРУДНОМ МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Колпакова Н. А., Горчаков Э. В., Глызина Т.С., Габдурахманова Э.М.

Томский политехнический университет, г. Томск, nak@tpu.ru

В работе представлены научные исследования по созданию методик определения платиновых металлов, золота и ряда сопутствующих неблагородных элементов (висмут, рений, мышьяк, теллур и др.) в золоторудном минеральном сырье электрохимическими методами. Для определения всего комплекса элементов в золорудном сырье использованы методы: вольтамперометрия и анодно-катодная вольтамперометрия, инверсионной вольтамперометрия, инверсионной кулонометрия, хронопотенциометрия.

С целью расширения возможностей электрохимических методов анализа изучены процессы электроконцентрирования ионов из анализируемой пробы на поверхность твердых электродов совместно с металлами-примесями: ртутью, золотом, висмутом, индием, мышьяком

и др. Показано, что анодная вольтамперная кривая в этом случае содержит дополнительные пики, зависящие от концентрации определяемого платинового металла (платина, родий, палладий). Такие элементы как платина и родий с поверхности электрода не окисляются в рабочей области потенциалов графитового электрода, поэтому их определение методом инверсионной вольтамперометрии можно проводить только по пику селективного электроокисления неблагородного компонента сплава. Палладий и золото образуют на электроде при электроконцентрировании твердый раствор. Потенциал пика электроокисления палладия зависит от мольной доли компонента в электролитическом осадке. Исследована возможность использования метода инверсионной кулонометрии в сочетании с методом математического разделения налагающихся пиков для оценки фазового состава бинарного сплава.

Разработана теория описания вольтамперной кривой селективного электроокисления компонента из бинарного сплава, имеющего различную фазовую структуру: твердый раствор, интерметаллическое соединение или эвтектическиую смесь.

Рассмотрены способы выделения определяемого элемента из матрицы пробы, способы устранения мешающих определению элементов электрохимическими методами, а так же путем экстракции, соосаждения, отгонки и др.

Разработаны и аттестованы методики ИВ-определения палладия и золота в золоторудном минеральном сырье. Разработана методика определения платины и родия по пику селективного электроокисления индия из бинарного сплава. Рассмотрен вариант определения микроколличеств рения (VII) методом хронопотенциометрии.

Висмут является элементом, сопутствующим платиновым металлом. Разработаны методика ИВ-определения висмута в золоторудном минеральном сырье в интервале определяемых содержаний 0,001–10 г/т и методика определения висмута в природных водах методом анодно-катодной вольтамперометрии в интервале определяемых содержаний 0,0001–0,1 мг/дм^3.

Проведено сравнение результатов ИВ-определений содержаний золота, палладия, платины, рения, висмута с результатами анализа проб ряда золоторудных месторождений Сибири методами ААС и МСП.

Все разработанные методики внедрены в инновационном научно-образовательном центре «Золото-платина» при ТПУ г. Томск и методика определения висмута в природных водах внедрена УНПЦ «Вода» при ТПУ г Томск.

AbsN_143

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИК ФЕМТОСЕКУНДНОГО МЕТОДА «НАКАЧКА/ЗОНДИРОВАНИЕ» В ГАЗОФАЗНОМ АНАЛИЗЕ

Компанец В.О.[1], Лаптев В.Б.[1], Рябов Е.А.[1], Пигульский С.В.[1], Чекалин С.В.[1], Чекалин Н.В.[2]

1Учреждение Российской академии наук Институт спектроскопии РАН, г. Троицк Московской области, ryabov@isan.troitsk.ru

2Учреждение Российской академии наук Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва, nikolai_chekalin@mail.ru

В работе [1] сообщалось о перспективах использования ИК фемтосекундной лазерной спектроскопии в молекулярном анализе. Данная работа посвящена изучению возможностей метода накачка/зондирование, использующего ИК фемтосекундное лазерное излучение. Измерения проводили на одноканальном ИК лазерном спектрометре, созданного в ЦКП Института спектроскопии РАН. В качестве объектов исследования использовали молекулы $(CF_3)_2CCO$, $Fe(CO)_5$ и $Cr(CO)_6$, имеющие полосы поглощения в области 5 мкм. Импульс накачки длительностью 300 фс осуществлял многофотонное возбуждение молекул по отдельной колебательной моде, резонансной колебаниям связей C=C=O и C=O. Процессы релаксации возбужденных уровней исследовали с помощью слабого зондирующего импульса в том же спектральном диапазоне. Измеряли изменение оптической плотности (аналитический

сигнал) как функцию времени задержки между импульсами накачки и зондирования. Большинство экспериментов проводились при давлении исследуемых газов 0.1-15 Торр. Обнаружены два типа внутримолекулярных релаксационных процессов с сильно отличающимися характерными временами: 300-500 фс для $Fe(CO)_5$ и $Cr(CO)_6$ и 5-6 пс для $(CF_3)_2CCO$. Это позволяет эффективно использовать технику временной селекции для увеличения селективности определения молекул в смесях. Времена наблюдаемых внутримолекулярных релаксационных процессов на несколько порядков меньше времени между соударениями молекул, что позволяет уменьшить или вовсе исключить влияние основы пробы на аналитический сигнал. Обнаружено, что добавление в кювету с исследуемым газом азота и увеличение его давления до 1 атм практически не сказывается на зависимости аналитического сигнала от времени вплоть до задержек 300 пс. Таким образом, используемая методика дает возможность детектировать примеси непосредственно в атмосферном воздухе на уровне ~10^{-4}. Измерения показали, что аналитический сигнал пропорционален давлению паров исследуемых молекул в диапазоне двух порядков. Он может быть расширен за счет усовершенствования системы регистрации. Возможности метода существенно возрастают при использовании двухканальной модификации ИК фемтосекундного спектрометра с независимой перестройкой каналов накачки и зондирования. Это подтверждают предварительные результаты, полученные для молекулы $(CF_3)_2CCO$. Начаты эксперименты с другими молекулами, содержащими связь C=O.

Техника накачка/зондирование работает и в режиме отрицательных задержек, когда зондирующий импульс приходит раньше импульса накачки. При этом наблюдается сигнал «когерентного артефакта», несущий дополнительную информацию о поляризационных свойствах среды. В настоящее время возможности этого подхода в анализе исследуются как теоретически, так и экспериментально.

Литература

1. Компанец В.О., Лаптев В.Б., Пигульский С.В., Рябов Е.А., Чекалин С.В., Чекалин Н.В. Материалы III Всероссийской конференции «Аналитика России 2009». Краснодар, 2009. С. 243.

AbsN_17

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В НОВОМ НАТУРАЛЬНОМ ПОДСЛАСТИТЕЛЕ

[1]Коренман Я.И., [2]Рудниченко Е.С., [1]Мельникова Е.И.

1Воронежская государственная технологическая академия, korenman@vgta.vrn.ru
[2]ООО «ЭФКО-Каскад», Алексеевка Белгородской обл.

Экстрагирование – перспективный способ извлечения биологически активных веществ (БАВ) из природных объектов. Нетрадиционный экстрагент (депротеинизированная творожная сыворотка) впервые применен нами для получения экстракта натурального подсластителя якона. Характерная особенность корнеплодов якона – высокое содержание сахаров, состоящих в основном из инулина, а также незаменимых аминокислот и антиоксидантов.

Взаимодействие факторов, влияющих на экстрагирование БАВ из клубней якона, исследовано методами математической статистики. В качестве основных факторов, влияющих на извлечение БАВ, изучены: температура, ºС; продолжительность экстрагирования, мин; массовое соотношение твердой (высушенные и измельченные клубни якона) и жидкой (депротеинизированная творожная сыворотка) фаз; pH экстрагента; степень измельчения твердой фазы.

Разработана система, состоящая из жидкой фазы (депротеинизированная творожная сыворотка) и твердой фазы (высушенные и измельченные клубни якона), позволяющая заменить традиционные экстрагенты (органические растворители) и получить новый натуральный подсластитель.

В экстракте якона определяли содержание аминокислот, углеводов и антиоксидантов. Качественный и количественный аминокислотный состав устанавливали методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель-105». Аминокислоты дериватизировали раствором фенилизотиоцианата с последующим спектрофотометрическим анализом

гидролизатов. Содержание аминокислот в экстракте якона значительно выше, чем в депротеинизированной сыворотке.

Содержание редуцирующие сахара определяли адаптированным методом Бертрана. Количество инулина в растворе находили по разности содержания редуцирующих сахаров до и после гидролиза (действие HCℓ). Инулин в экстракте гидролизу практически не подвергается.

Степень извлечения редуцирующих сахаров в экстракт якона составляет 74,4 %, инулина – 23,4 %.

Антиоксиданты – природные флавоноиды, в частности, катехины (кверцетин, рутин, дигидрокверцетин), а также витамины и другие соединения, способные связывать свободные радикалы. Содержание антиоксидантов в экстракте якона определяли на жидкостном хроматографе «Цвет Яуза-01-АА» с амперометрическим детектором. Выбор метода анализа обусловлен возможностью высокоселективного амперометрического определения общего содержания антиоксидантов в экстракте. Другие известные методы анализа – непрямые и менее избирательны.

Экстракт якона характеризуется высокой антиоксидантной активностью (122 мг/дм^3).

Анализ включает измерение тока, возникающего при окислении антиокиданта (или их смеси) на поверхности стеклоуглеродного электрода при определенном потенциале и сравнении полученного сигнала с сигналом стандартного вещества (дигидро-кверцетин), измеренного в тех же условиях.

Преимущества предлагаемого аналитического решения состоят в низких пределах обнаружения БАВ, малой величине остаточного тока, воспроизводимости аналитического сигнала.

bsN_70

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СУЛЬФОАЗОКРАСИТЕЛЕЙ МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ В ТОНКОМ СЛОЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ СКАНЕР-ТЕХНОЛОГИЙ

Коренман Я.И., Санникова Н.Ю., Суханов П.Т., Колесник А.В.

Государственная технологическая академия, Воронеж, korenman@vgta.vrn.ru

Синтетические красители широко применяются в пищевой промышленности для усиления цвета и придания окраски продуктам питания. Красители накапливаются в организме, в результате ферментативных реакций образуются метаболиты, поражающие жизненноважные органы.

Цель исследования – разработка способа идентификации сульфоазокрасителей Е102, Е110, Е122, Е124, Е129 с применением хроматографии в тонком слое и оптимизация условий обработки хроматограмм с использованием сканер-технологий.

Способ включает экстракционное концентрирование красителей изомолярной смесью гидрофильных растворителей (ацетон – изопропиловый спирт) из насыщенного раствора сульфата аммония (98–99 %-ное извлечение).

Экстракт анализировали методом хроматографии в тонком слое на пластинах «Sorbfil». Подвижная фаза – смесь изобутиловый спирт – этиловый спирт – КОН (0,1 моль/дм^3) в объемном соотношении 1:0,25:0,3; неподвижная фаза – силикагель СТХ-1А. Пластины активировали при 100°С для удаления поглощенной из воздуха воды.

Установлено, что коэффициенты подвижности красителей (R_f) находятся в прямой зависимости от их гидрофильности. Поскольку основной компонент системы изобутиловый спирт, то максимальное значение R_f имеет гидрофобный краситель Е122. Наиболее гидрофильный краситель Е102 проявляется на хроматограмме первым.

Результаты хроматографического определения красителей обрабатывали по специально разработанной программе «Анализ». Главные функции программного обеспечения – идентификация (программа устанавливает расстояние, пройденное фронтом растворителя и центральной точкой пятна красителя, затем вычисляли коэффициент R_f) и определение (расчет площади пятна S_n) окрашенных компонентов смеси по предварительно созданной базе данных стандартов красителей.

С применением сканера получали цифровое изображение хроматограммы, сохраняли его в виде рисунка (формат BMP) и вводили в программу. Цифровое изображение хроматограммы представляет битовую матрицу. Выделяли точки начала и окончания хроматографирования, а также пятна красителей. Программа устанавливает цвет фона, соответствующий максимально повторяющемуся цвету. Средняя точка пятна красителя устанавливается как среднее арифметическое координат точек, принадлежащих пятну, т.е. отличающихся от цвета фона.

Площадь пятна красителя рассчитывали методом Монте-Карло с учетом соотношения:

$$S_n/S_{пр} \approx k / n,$$

где $S_{пр.}$ – площадь прямоугольника P1xP2, выделяющего пятно красителя на изображении; n – достаточно большое количество случайных точек в прямоугольнике, принятых по равномерному закону распределения; k – количество точек n, попавших в окрашенную область пятна. По полученным результатам программа строит зависимость площади пятна S_n от концентрации красителя и рассчитывает его содержание в экстракте.

Воспроизводимость полученных данных проверяли методом «введено–найдено». Минимально определяемые концентрации красителей в анализируемых водных растворах 0,1 – 0,01 мг/дм^3. Относительная погрешность определения микроколичеств красителей по предлагаемому экстракционно-хроматографическому способу с применением офисного сканера и персонального компьютера не превышает 10%.

AbsN_69

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СУЛЬФОАЗОКРАСИТЕЛЕЙ ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

Коренман Я.И., Санникова Н.Ю., Суханов П.Т., Чурилина Е.В.

Государственная технологическая академия, Воронеж, korenman@vgta.vrn.ru

В производстве продуктов питания широкое распространение получили пищевые красители. Значительную их часть составляют сульфоазокрасители, в основном производные нафтолсульфокислот, которые при сочетании с нафтионовой или сульфаниловой кислотой образуют окрашенные и легкорастворимые в воде соединения. Известные способы концентрирования красителей из водных растворов основаны на экстракции органическими растворителями. Повышение эффективности экстракционных систем достигается за счет применения водорастворимых полимеров поли-N-виниламидного ряда.

Поли-N-виниламиды характеризуются высокой гидрофильностью, нетоксич-ностью, комплексообразующими свойствами. Для экстракции красителей нами применены поли-N-винилпирролидон (ПВП) и поли-N-винилкапролактам (ПВК) с различной молекулярной массой.

Изучено распределение сульфоазокрасителей Е102, Е110, Е122, Е124 и Е129 в системе водный раствор полимера – насыщенный раствор сульфата аммония (натрия). Красители индифферентны к действию большинства кислот и щелочей, изменение pH водных растворов не влияет на степень их извлечения полимерами.

Интерпретирован механизм образования водно-органической фазы. Изучена зависимость степени извлечения красителей из водного раствора от концентрации полимера и природы соли. При введении в водно-солевой раствор 0,1 – 0,5 % мас. ПВП или ПВК экстрагируется 57 – 98 % красителя Е110. При однократной экстракции максимальная степень извлечения достигается из практически насыщенных растворов сульфата аммония.

На способности поли-N-винилкапролактама термоосаждаться из водных растворов при невысоких температурах ($\geq 33^oC$) основана методика экстракции сульфоазокрасителей. Отметим, что при температуре фазового разделения степень извлечения красителей не превышает 75%.

Установлена прямая зависимость экстракционных характеристик красителей от их гидрофильности (гидрофобности), обусловленной действием групп $-SO_3Na$, $-OH$, $-OCH_3$.

Гидрофобный краситель Е122 практически полностью извлекается ПВП (концентрация 0,1 % мас.) из водных растворов, гидрофильный краситель Е102 – не более, чем на 58 %.

Изучено влияние молекулярной массы полимера на извлечение красителей из водных растворов. Степень извлечения красителя Е102 возрастает 87% до 96% при увеличении молекулярной массы ПВК с $2{,}9\cdot10^3$ до $1{,}0\cdot10^4$.

Для практически полного извлечения красителей из водных сред рекомендуются системы, содержащие 1 % мас. ПВК или 2 % мас. ПВП (молекулярная масса 10^4). Высокая эффективность экстракционных систем, содержащих водорастворимые полимеры, обусловлена образованием комплексных соединений полимера с красителями. Комплексообразование объясняется гидрофобными взаимодействиями функциональных групп полимера с ароматическими группами красителя, а также образованием Н-связей между ОН-группами полимера и красителя.

Экстракционные системы, содержащие водорастворимые полимеры, рекомендуем для практически полного извлечения синтетических пищевых красителей из водных сред, концентраты анализировали спектрофотометрически.

AbsN_18

КОНТРОЛЬ ДОБРОКАЧЕСТВЕННОСТИ ВАНИЛИНСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ

Коренман Я.И., Суханов П.Т., Маслова Н.В.

Воронежская государственная технологическая академия, korenman@vgta.vrn.ru

В ванилинсодержащих продуктах под действием кислорода воздуха и при температуре более 16°С ванилин (4-метокси-3-гидроксибензальдегид) легко трансформируется в ванилиновую (3-метокси-4-гидроксибензойную) кислоту, которая придает изделиям привкус пыли, что свидетельствует о начале микробиологической порчи продукта.

Актуальная задача аналитической химии – осуществление мониторинга качества пищевых продуктов в процессе хранения. Для решения задачи нами применена экстракция смесями гидрофильных растворителей в присутствии высаливателя (сульфат аммония).

Основной компонент смеси – ацетон, второй компонент – алифатические спирты. Зависимость коэффициентов распределения ванилина от содержания более эффективного компонента в смеси описывается S-образными кривыми; при экстракции смесями, содержащими 0,5 – 0,9 мол.д. ацетона, проявляется синергетический эффект.

Навеску кондитерского крема растворяли в воде, жиры отделяли фильтрованием. К 10 $см^3$ прозрачного водного раствора добавляли сульфат аммония практически до насыщения и смесь ацетон – спирт, экстрагировали на вибросмесителе в течение 10 мин. Органическую фазу отделяли, ванилин и ванилиновую кислоту разделяли на пластинах «Silufol». В качестве подвижной фазы применяли смесь изопропиловый спирт – гексан в соотношении 10 : 1 об. %. Пластины проявляли раствором 4-аминоантипирина в присутствии аммонийной буферной смеси, полученные хроматограммы сканировали и идентифицировали аналиты. В качестве стандартных веществ применяли ванилин и ванилиновую кислоту квалификации х.ч. По появлению ванилиновой кислоты в пробе устанавливали начало микробиологической порчи анализируемого крема.

Обработку пластин проводили с помощью программы ImageJ, разработанной National Institute of High Technology (USA). Хроматограмму сканировали с применением планшетного сканера, определяли цветность пятен по цветовой модели RGB. Для выбора оптимальной цветности и контрастности пятен выделяли область движения подвижной фазы. Цветовое изображение дифференцировали на три черно-белые составляющие, подбором яркости и контрастности настраивали максимальное выделение пятна относительно фона. Интенсивность цвета каждого пятна описывали графически, численное значение концентрации аналитов считывали в пикселях и откладывали по оси абсцисс, интенсивность цвета - по оси ординат. Кривая ограничивает площадь пятна на пластине, коэффициент подвижности (R_f) рассчитывали как отношение максимума на графике к расстоянию, пройденному подвижной фазой на пластине.

Установлено, что в свежеприготовленном креме в течение 5 дней присутствует только ванилин, при более длительном хранении идентифицируется ванилиновая кислота. По аналогичной методике проанализированы некоторые ванилинсодержащие молочнокислые продукты (йогурт, творожная масса) и печенье. Установлено, что в свежеприготовленных продуктах присутствует только ванилин, при хранении в течение 7 дней идентифицируется ванилиновая кислота в молочнокислых продуктах, через 14 дней – в печенье.

Разработанная нами и запатентованная методика позволяет определять ванилин и ванилиновую кислоту на уровне микроконцентраций с применением смесей гидрофильных растворителей, легковыполнима, характеризуется воспроизводимостью и точностью получаемых данных, погрешность не более 5%.

AbsN_351

ПОСЛОЙНЫЙ АНАЛИЗ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК И ОТЛОЖЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ОБОРУДОВАНИЯ ЯЭУ

Костин М.М., Мирошниченко И.В., Кирпиков Д.А., Зверев А.А., Маркизов М.С.

ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г. Сосновый Бор, Ленинградской область, mkostin@niti.ru

В данной работе приведены методические особенности проведения послойного анализа состава оксидных пленок и плотных слоев отложений, образующихся в процессе эксплуатации на поверхностях оборудования I контура ЯЭУ. Представленный метод, по сути, является усовершенствованным вариантом методики анализа общего состава отложений продуктов коррозии, используемой на НВАЭС.

Непосредственное послойное снятие оксидных пленок и отложений выполняется электрохимическим методом. Химический и радионуклидный состав определяется с использованием целого ряда современных методов анализа, таких как: рентгеновская флюоресцентная спектроскопия (XRF), сканирующая электронная микроскопия, совмещенная с рентгеновской энергодисперсионной спектроскопией (SEM-EDX), мессбауэровская и гамма-спектроскопия.

Описание метода показано на примере исследования вырезки теплообменных труб парогенератора ВВЭР-440 НВАЭС.

В работе представлены: основные рабочие параметры электрохимического растворения отложений (плотность тока, время растворения, состав электролита), кинетика процесса анодного растворения отложений, распределение радионуклидов по глубине, расчет толщины и времени формирования отложения.

AbsN_203

ИМПЕДИМЕТРИЧЕСКИЕ БИОСЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДНК ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Костылева В.Б. [а,б], Порфирьева А.В. [а], Евтюгин Г.А. [а], Латыпова В.З. [б]

Кафедра аналитической химиа) и кафедра прикладной экологиб) Казанского государственного университета, veronika1287@yandex.ru

К числу приоритетных направлений развития электрохимического анализа относится создание новых сенсоров для эколого-аналитического контроля. Включение в состав сенсоров биохимических компонентов, в том числе, нуклеиновых кислот (ДНК), позволяет моделировать биохимические процессы интоксикации, такие, как повреждение ДНК, обусловленное воздействием загрязнителей окружающей среды – тяжелыми металлами, полиароматическими соединениями, активными формами кислорода. Чувствительность регистрации таких взаимодействий зависит от способа иммобилизации ДНК в составе биочувствительного слоя сенсора.

Нами разработаны ДНК-сенсоры, основанные на полиэлектролитных комплексах, включающих заряженные синтетические и природные полиионные компоненты –

полистиролсульфонат (PSS), полиаллиламин гидрохлорид (PAH), нативную ДНК, а также электрополимеризованные фенотиазиановые красители – полимерные формы Метиленового Синего (polyMB) и Метиленового Зеленого (polyMG). Иммобилизацию ДНК осуществляли путем послойной самосборки полиэлектролитов на поверхности стеклоуглеродных электродов. С помощью спектроскопии электрохимического импеданса и постояннотоковой вольтамперометрии проведена оценка влияния состава слоев и природы полиионных компонентов комплексов polyMB(MG)-PSS-PAH, polyMB(MG)-ДНК-PAH, polyMB(MG)-PSS-PAH-PSS, polyMB(MG)-PSS-PAH-ДНК и polyMB(MG)-ДНК-PAH-PSS на процессы переноса заряда (сопротивление переноса заряда, емкость поверхностного слоя, скорость переноса электрона) с участием редокс-индикаторов различного заряда (феррицианид, Метиленовый Синий, гидрохинон).

Показано, что ДНК в составе полиэлектролитных комплексов сохраняет способность к интеркалированию фенотиазиновых красителей и антрациклиновых противораковых препаратов, а также участвует в электростатических взаимодействиях с положительно заряженными редокс-маркером. Проведена сравнительная характеристика сигнала различных маркеров на ДНК-сенсорах в зависимости от числа слоев и заряда слоя, контактирующего с раствора, а также присутствия в слое ДНК. Установлено, что изменение сигнала маркеров определяется электростатическими взаимодействиями с поверхность полиэлектролитного комплекса и специфическими взаимодействиями с ДНК, причем, чем ближе ДНК к поверхности электрода, тем выше чувствительность сигнала на изменения состава анализируемого раствора.

Присутствие веществ, взаимодействующих с ДНК, меняет характеристики вольтамперного сигнала редокс-маркеров, а также параметры электрохимического импеданса покрытий (сопротивления переноса заряда и емкости поверхностного слоя). Установлена возможность количественной оценки взаимодействия ДНК с ионами свинца по изменению характеристик окисления гидрохинона и Метиленового синего, а также сопротивления переноса заряда, в мили- и микромолярном интервале концентраций. Изучено влияние состава поверхностного слоя и его заряда на результаты взаимодействия ДНК с реактивом Фентона, генерирующим активные формы кислорода, повреждающие ДНК. Показано, что изменение характеристики полиэлектролитных комплексов носит аккумулятивный характер и может использоваться для совокупной оценки загрязнения окружающей среды ДНК-повреждающими факторами.

AbsN_14

ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИ СОЗДАНИИ И ИССЛЕДОВАНИИ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

Костырева Т.Г., Цыганова Т.А, Антропова Т.В.
Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург,
Tsyganova2@yandex.ru, antropova@isc.nw.ru

Пористые стекла (ПС) представляют собой новый класс наноструктурированных пористых систем, обладающих термической, химической и микробиологической устойчивостью [1]. Наличие наноразмерных пор с разветвленной поверхностью делает ПС перспективным материалом в сепарационных и микрочиповых технологиях, в современных диагностических системах и аналитических приборах.

Для создания ПС с регулируемыми параметрами структуры необходимо иметь представления о физико-химических особенностях процесса химического травления (выщелачивания) двухфазного щелочноборосиликатного (ЩБС) стекла, а также о структуре получаемых ПС в зависимости от влияния различных факторов, в частности, состава исходного стекла и выщелачивающего раствора. Растворение компонентов химически нестойкой фазы (НФ) сопровождается реакциями гидролиза и полимеризации, образованием труднорастворимых продуктов и осаждением их в пористом слое. Поэтому на всех этапах создания и исследования ПС химический анализ играет чрезвычайно важную роль.

В Институте химии силикатов накоплен большой опыт по разработке и применению различных методов химического анализа силикатных материалов. Для определения состава

исходного стекла, пористых остатков и выщелачивающих растворов применяют гравиметрические, спектрофотометрические и пламенно-фотометрические методы, комплексонометрическое и потенциометрическое титрование [2].

На результатах химического анализа основывается изучение процессов, происходящих при контакте ЩБС стекла с травящим раствором. По данным количественного анализа раствора получают кинетические зависимости перехода компонентов НФ стекла в раствор [3], проводят оценку распределения кремнезема по молекулярным формам в растворе [4], что позволяет прогнозировать условия получения ПС с заданными параметрами структуры порового пространства.

Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ (проект №08-08-00733а) и ПФИ ОХНМ-02 РАН.

Литература

1. Т.В. Антропова Наноструктурированные пористые стекла / Сборник тезисов докладов научно-технологических секций. Международный Форум по нанотехнологиям “Rusnanotech 08” (3-5 декабря 2008 г., Москва). 2008. Т.1. С. 639 - 641.
2. Антропова Т.В, Костырева Т.Г., Полякова И.Г. Влияние состава однофазных щелочноборосиликатных стекол на их устойчивость к воздействию растворов азотной кислоты // Физ. и хим. стекла.1993. Т. 19. № 2. С. 349 - 365.
3. Цыганова Т.А., Антропова Т.А., Рахимова О.В., Костырева Т.Г. Особенности формирования структуры пор в продуктах выщелачивания двухфазного натриевоборосиликатного стекла в кислотно-солевых растворах // Физ. и хим. стекла. 2007. Т. 33. № 2. С. 171 - 181.
4. Рахимова О.В., Цыганова Т.А., Антропова Т.А., Костырева Т.Г. Кинетика структурирования кремнезема в растворах, полученных при кислотной проработке однофазных щелочноборосиликатных стекол // Физ. и хим. стекла. 1999. Т. 25. № 4. С. 474 - 483.

AbsN_254

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ БИОЛОГИЧЕСКИАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Косырева И.В., Селифонова Е.И., Чернова Р.К., Пысина М.В.

Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского, Саратов,
chernov-ia@yandex.ru

Твердофазные реакции биологическиактивных веществ (аминов, α-аминокислот, витаминов и др.) широко используются для целей качественной идентификации после хроматографического или электрофоретического разделения. Для количественного определения применяются способы оценки площади и интенсивности окраски пятен, фотометрии всего пятна, элюирования продуктов реакции с бумажного носителя и последующим фотометрированием, денситометрия. Многие из этих методов являются полуколичественными а также достаточно трудоемкими и длительными. В последнее время получает распространение цветометрия.

Возможности спектроскопии диффузного отражения (СДО) для указанных целей исследованы недостаточно. Между тем изучение оптических свойств дисперсных систем по измерению многократно рассеянного света дает важные сведения о строении и состоянии вещества. Нами применена спектроскопия диффузного отражения для изучения твердофазных реакций на целлюлозной матрице 15 аминокислот с целью их последующего определения. Важное значение для получения правильных и прецизионных результатов имеет способ визуализации разделенных зон α-аминокислот. Для этих целей применялись нингидрин, изатин, их композиции с солями металлов. Параллельно, для выяснения характера процессов, исследовались взаимодействия аминокислот с реактантами также в водных средах. По СДО установлена зависимость аналитического сигнала визуализированных зон от применяемых реагентов, времени, температуры, добавок различных веществ. При длине волны максимального поглощения света оценена степень отражения света стандартной рассеивающей средой – целлюлозной матрицей разного типа.

Применение СДО позволило оценить особенности протекания твердофазных реакций α-аминокислот с реактантами. Показано, что твердофазные реакции α-аминокислот с нингидрином характеризуются двумя продуктами реакции, поглощающими в интервале длин волн 490 – 600 нм, причем нестабильность аналитического сигнала обусловлена разным выходом обоих продуктов при однотипных измерениях, что обусловливает высокую случайную погрешность.

Изучено влияние солей железа, кобальта, кадмия, цинка, никеля на характер аналитического сигнала по СДО визуализированных нингидрином зон. Установлено, что добавка солей кадмия наиболее эффективна, поскольку позволяет получить стабильный аналитический сигнал, обусловленный образованием лишь одного продукта реакции ($\lambda_{макс.}$=510 нм). Показано, что наилучшие результаты достигнуты с применением нитрата кадмия. Обсужден характер изменения СДО в зависимости от электронного строения иона металла и комплексообразующих свойств анионов.

Спектры диффузного отражения продуктов взаимодействия α-аминокислот с нингидрином и солями металлов представлены в виде функции Гуревича-Кубелки-Мунка (ГКМ). Наличие линейной зависимости между функцией ГКМ окрашенных аналитических форм и концентрацией вступающих в реакцию аминокислот положено в основу аналитических определений на уровне 2 нг. Селективность разработанных методик оценивалась фактором селективности. Разработаны условия количественного определения разделенных гистидина, аргинина, лизина и других аминокислот на целлюлозной матрице по СДО. Разработанные методики применены для определения аминокислот в биологических жидкостях и лекарственных средствах.

AbsN_45

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МИКРОЭКСТРАКЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПРИМЕСЕЙ

Крылов В. А.
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук, Нижний Новгород, k658995@mail.ru

Концентрирование традиционной жидкость-жидкостной экстракцией требует больших объемов экстрагентов, которые являются дорогостоящими, а зачастую и очень токсичными. Эффективность концентрирования также невысока, особенно при извлечении примесей из малых объемов образцов. Кроме того, миниатюризация техники эксперимента является тенденцией развития естественных наук, аналитической химии в том числе. В связи с этим получили развитие методы микроэкстракционного концентрирования. Микроэкстракционное концентрирование нашло широкое применение для определения самых разнообразных веществ. Микроэкстракционное концентрирование позволяет обходиться капельными объемами экстрагента (1-50 мкл). В настоящее время используются три разновидности микроэкстракционного концентрирования – классическая капельная экстракция (капля на кончике иглы), капиллярно-мембранная экстракция и экстракция с диспергированием экстрагента. Классическая капельная экстракция существует более десяти лет и имеет несколько вариантов реализации, основным из которых является концентрирование из большого объема (0.5 мл - 4 мл) в каплю (0.5-2 мкл). В последние пять лет ей посвящено 34 % всех публикаций по микроэкстракционному концентрированию. Появление капельно-мембранного подхода связанно с необходимостью повышения стабильности экстракционного процесса (28 % публикаций). Еще большими потенциальными возможностями обладает концентрирование с диспергированием экстрагента. Доля публикаций по этому методу составляет 38 % и продолжает увеличиваться. Этот способ экстракции позволяет резко повысить скорость массообмена и, следовательно, экспрессность анализа и величину коэффициента концентрирования примесей. Проведены обширные исследования по изучению влияние природы экстрагента, солевых добавок, перемешивания, температуры и других факторов на эффективность микроэкстракционного концентрирования. Микроэкстракционное

концентрирование органично сочетается с самыми различными аналитическими окончаниями: газовой хроматографией, хромато-масс-спектрометрией, жидкостной хроматографией, атомной абсорбцией, масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой, атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно-связанной плазмой, эванесцентной спектроскопией, УФ-спектроскопией. Первоначально микроэкстракцией концентрировали органические вещества. В последние годы метод расширил свои возможности и все чаще применяется для концентрирования металлов, металлорганических соединений и некоторых металлоидов. Увеличивается также и число матриц, из которых экстрагируют примеси. Это не только вода разнообразного происхождения, но и фруктовые соки, плазма крови, моча, топливо и др.

В работе приведены оригинальные экспериментальные материалы по микроэкстракционному концентрированию хлорорганических веществ, бензола и его гомологов, а также полициклических ароматических углеводородов. Достигнутые пределы хромато-масс-спектрометрического обнаружения этих веществ с микроэкстракционным концентрированем составляют 10^{-11}-10^{-12}%масс.

AbsN_46

ОСОБЕННОСТИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЁННЫХ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

В. А.Крылов [1,2], А.Ю.Созин, О.Ю.Чернова [1]
[1]*Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук*
[2]*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, k658995@mail.ru*

В настоящее время повышенный интерес проявляется к простым веществам, в том числе к изотопно-обогащённым, с предельно низким содержанием примесей. Особенностями изотопно-обогащённых высокочистых летучих веществ являются низкие концентрации примесей, близость свойств примесей и основных веществ, а также присутствие в них соединений недоступных в индивидуальном состоянии. По этим причинам эффективное газохроматографическое определение примесей в изотопно-обогащённых высокочистых веществах возможно с использованием селективных детекторов: пламенно-ионизационного, электронозахватного, термоионного, пламенно-фотометрического, фотоионизационного и масс-спектрометрического. Газохроматографическое разделение примесей практически, всегда проводится в капиллярных колонках высокой разделительной способности с химически стабильными силиконовыми неподвижными фазами или селективными сорбентами на основе углерода или модифицированного диоксида кремния Методом хромато-масс-спектрометрического анализа нами впервые исследованы изотопно-обогащенный силан ($^{28}SiH_4$, $^{29}SiH_4$, $^{30}SiH_4$) и герман ($^{74}GeH_4$) высокой чистоты. Для анализа использованы хромато-масс-спектрометр Agilent 6890/MSD 5973N и хроматограф ЦВЕТ-800. Обнаружено 56 примесных компонентов. С применением положительной химической ионизации идентифицированы: фтордисилоксан, трисилоксан и фтортрисилоксан - недоступные в индивидуальном состоянии и поэтому не включенные в библиотеки масс-спектров. Рассмотрены факторы, ограничивающие возможности количественного газохроматографического анализа нестабильных веществ. Это представительный отбор пробы и установление ложных примесей, образующихся в процессе газохроматографического анализа. Количественный анализ проводили методом абсолютной градуировки. Определение веществ, недоступных в индивидуальном состоянии, основывалось на связи чувствительности анализа с сечением их ионизации. Пределы обнаружения примесей составляют $2\cdot10^{-6}$ - $1\cdot10^{-9}$ мол. %, что в 8-20 раз меньше приведенных в литературе.

AbsN_139

СРАВНЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТОДОВ ИОНИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОРАСПЫЛЕНИЕМ И ПОВЕРХНОСТНО АКТИВИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ/ИОНИЗАЦИИ НА ПРИМЕРЕ АНАЛИЗА ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

А.А.Кубасов[1], А.С.Бородков[1], А.А.Гречников[1], С.С.Алимпиев[2]

[1]*Учреждение российской академии наук Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва*, agrech@bk.ru

[2]*Учреждение российской академии наук Институт общей физики им.А.М.Прохорова РАН, Москва*

Проблема определения следовых количеств фармацевтических препаратов в биологических объектах относится к числу наиболее актуальных. В настоящие время для решения этой задачи чаще всего применяется метод ионизации электрораспылением. Альтернативным вариантом может быть использование нового метода масс-спектрометрического анализа, основанного на поверхностно активированной лазерной десорбции/ионизации (метода САЛДИ). В методе САЛДИ используются подложки с высокой концентрацией структурных дефектов в качестве эмиттеров ионов при лазерном воздействии. Отличительными особенностями метода являются высокая вероятность ионизации и низкая степень фрагментации определяемых соединений.

В докладе сравниваются аналитические параметры серийно выпускаемого времяпролетного масс-спектрометра с квадрупольной транспортной системой и вводом пробы электрораспылением (MX5311) и разработанного авторами анализатора для непрерывного детектирования органических соединений из потока газа или жидкости. Анализатор состоит из линейного времяпролетного масс-спектрометра с длиной пролета 60 см, импульсного Nd:YAG лазера (355 нм) и системы быстрой транспортировки подложки в вакуумную камеру, реализующей новый способ ввода пробы в масс-спектрометр[1]. Способ основан на применении нескольких активных поверхностей, установленных симметрично на вакуумно плотном узле вращения. При вращении узла одна из поверхностей находится вне прибора, и на нее наносится анализируемая проба. Поверхность на противоположной стороне узла находится в ионном источнике масс-спектрометра, облучается лазером, а десорбированные ионы анализируется масс-спектрометром.

В качестве тестовых соединений были выбраны получившие широкое распространение лекарственные препараты: супрастин, атенолол и резерпин. Супрастин (хлоропирамин) и атенолол были выделены экстракцией из их таблетированных форм, резерпин получен коммерчески Для исследований использовали растворы соединений в смеси метанол:вода (1:1).

Сравнительный анализ двух масс-спектрометрических методов показал, что оба метода имеют диапазон линейности не менее 4 порядков величины, однако характеризуются существенно различными пределами обнаружения (ПО). ПО при ионизации электрораспылением составили: супрастин – 40 пг, атенолол – 3 пг и резерпин - 10 пг введенного в прибор вещества. При анализе методом САЛДИ получены существенно более низкие значения ПО: супрастин – 0.02 пг, атенолол – 1 пг, резерпин – 0.6 пг введенного в прибор вещества.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 08-02-01237-а.

Литература

1. Алимпиев С.С., Никифоров С.М., Гречников А.А., Симановский Я.О. Способ доставки анализируемого вещества в систему регистрации и устройство для его осуществления. Патент РФ №2327244.

AbsN_83

СОРБЦИЯ ФЛАВАНОИДОВ НА ПЕНОПОЛИУРЕТАНЕ И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

Кудринская В.А., Степанова А.В., Апяри В.В., Дмитриенко С.Г.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва,
dmitrienko@analyt.chem.msu.ru

Среди природных полифенольных соединений, обладающих антиоксидантной активностью, особое место занимают флаваноиды. Они обладают противовоспалительным, антигистаминным, антиоксидантным, противоотечным и противораковым действием, стабилизируют клеточные мембраны, тормозят процессы старения, положительно влияют на функцию сердечно-сосудистой системы. В последнее время заметно возрос интерес к определению соединений этого класса, и особенно кверцетина – одного из основных представителей природных флавоноидов, в различных объектах: лекарственных растениях, лекарственных препаратах и биологически активных добавках, биологических жидкостях и напитках. В связи с этим очевидна необходимость разработки новых способов выделения и концентрирования флаваноидов, а также экспрессных, простых и чувствительных методов их определения. В качестве возможного пути решения проблемы в настоящей работе предложено использовать сорбционное концентрирование на пенополиуретане (ППУ) с последующим определением флаваноидов непосредственно в фазе сорбента с применением спектроскопии диффузного отражения (СДО). Ранее этот сорбент успешно зарекомендовал себя для сорбционного концентрирования фенолкарбоновых кислот, фенолов и других органических соединений [1].

Изучена сорбция кверцетина, нарингенина, морина, хризина, рутина и нарингина на ППУ на основе простых эфиров в зависимости от времени контакта фаз, pH и состава раствора, природы и концентрации извлекаемых соединений. Установлено, что время достижения сорбционного равновесия для всех изученных соединений не превышает 60 мин. Характер зависимости степени извлечения кислот от pH свидетельствует о том, что флаваноиды извлекаются в молекулярной форме: максимальная сорбция наблюдается в интервале pH 1 – 5, с увеличением pH сорбция падает. Сопоставление степеней извлечения и коэффициентов распределения показывает, что сорбция флаваноидов увеличивается в ряду (в скобках указаны степени извлечения в % из 25 мл водной фазы, масса ППУ 0,02 г): рутин (7±3) нарингин (11 ±) < нарингенин (82) < морин, хризин (86±) < кверцетин (90±).

С применением СДО изучены спектральные характеристики сорбатов флаваноидов. Установлено, что кверцетин, морин и хризин обладают собственной окраской не только в водном растворе, но и в матрице ППУ, в то время как сорбаты нарингина, нарингенина и рутина в фазе ППУ практически не окрашены. Различие в сорбционном поведении и спектральных характеристиках флаваноидов позволили разработать сорбционно-спектроскопическую методику определения кверцетина в фазе ППУ с использованием СДО. Разработанная методика была использована для определения кверцетина в вытяжках некоторых растений.

Литература

1. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В. Пенополиуретаны. Сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М.: Красанд, 2009. 264 с.

AbsN_99

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КОРНЯ ВАЛЕРИАНЫ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫМ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ.

Кузьмина Т.Г., Рощина И.А., Хохлова И.В., Ромашева Т.В.

Учреждение Российской академии наук Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва, roschina@geokhi.ru

Для определения химических состава неорганической части такого лекарственного растения, как корень валерианы была использована методика недеструктивного

рентгенофлуоресцентного анализа растительных материалов на основе эмпирической модели α- коррекции с использованием приема частичного озоления исходных стандартных образцов растений. Анализу подвергался материал, собранный в различных регионах. Первые два образца были выпущены Красногорской фармацевтической фабрикой, а третий - Рижским заводом по переработке лекарственного сырья. Пробы готовили из хорошо растертого материала путем прессования его в таблетку с добавлением полистирола в качестве связующего вещества.

Работа выполнена на спектрометре «Axios Advanced» фирмы «PANalytical» (Голландия), оснащенном рентгеновской трубкой с Rh-анодом (рабочий режим 3 кВт).

Полученные данные показывают, что химический состав корня валерианы в первых двух образцах, практически, полностью идентичен, за небольшим исключением (Fe в 1-ом образце > Fe во 2-ом образце, Cl во 2-ом образце > Cl в 1-ом образце). Химический состав 3 образца отличается от первых двух существенно повышенным содержанием таких элементов, как Si, Al, Na,Fe, имеются различия и по другим элементам. Это, по-видимому, связано с присутствием частиц почвы в составе растения.

Была оценена погрешность анализа, связанная с воспроизводимостью определений. Самое большое относительное стандартное отклонение (s_r) для первых двух образцов, отмечено для Ba (в среднем 30%), для остальных элементов - оно незначительно. Для 3-го образца большие значения s_r имеют место для Cu (18,8%), Na (26,3%), Ba(17,9%). Мы предполагаем, что это связано, в первую очередь с неоднородностью анализируемого материала и чистотой его приготовления.

Элементный состав корней валерианы этих трех образцов в порядке убывания концентраций элементов представлен следующими рядами:

1-образец

K>Si>Ca>P>Mg>Al>Fe>Na>S>Cl>Mn>Sr>Ba,Zn>Cu

2 образец

K>Si>Ca>P>Mg, Al>S>Fe>Na>Cl>Mn>Sr, Zn>Cu, Ba

3 образец

Si>K>Ca>Al>P, Mg>Fe>S, Na>Cl>Mn>Sr, Zn>Ba>Cu

Если исключить из рассмотрения элементы-«загрязнители» в 3-ем образце, то можно сказать, что все три ряда, практически, совпадают.

Результаты, полученные в образцах, выпущенных Красногорской фармацевтической фабрикой, имеют хорошее совпадение по элементам (Sr, Zn, Mn, Fe), проанализированным С.А.Листовым и др. [1990] в корнях валерианы методом атомной абсорбции.

Литература

1. Листов С.А., Петров Н.В., Арзамасцев А.П. О содержании тяжелых металлов в лекарственном сырье.//Фармация,1990.Т.XXXIX, № 2.С.19-25

AbsN_310

ТРЕХМЕРНАЯ ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Кулакова Н.Ю., Березкин В.Г.

Учреждение академии наук институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, igel9@yandex.ru

Тонкослойная хроматография (ТСХ) является простым и экономичным видом современной жидкостной хроматографии. Она широко используется в России и за рубежом. Дальнейшее развитие этого варианта хроматографии представляет научный и практический интерес. Основное преимущество планарной хроматографии - это простота использования различных подвижных фаз. Поэтому для увеличения разрешающей способности метода представлялось целесообразным увеличить число используемых подвижных фаз и рассмотреть перспективы дальнейшего развития многомерной ТСХ.

В настоящее время в планарной хроматографии эффективно и достаточно широко используется двумерная хроматография [1]. Поэтому представлялось логичным рассмотреть перспективы реализации трехмерной ТСХ.

Целью данной работы являлось обоснование и практическая реализация трехмерной ТСХ. Следует отметить, что перспективы разработки нетрадиционного варианта трехмерной ТСХ были ранее рассмотрены Нийреди [2]. Однако обсуждаемый им вариант предусматривал использование специального и дорогостоящего оборудования планарной хроматографии под давлением (OPLC), что, естественно, ограничивало его широкое практическое применение. Предложенный нами метод трехмерной ТСХ - это метод планарной хроматографии, в котором компоненты разделяемой смеси мигрируют под действием потока подвижной фазы вначале в одном направлении, затем в другом, которое ориентировано под углом 90ºС по отношению к первому, и затем в третьем направлении, ориентированном под углом 90ºС по отношению ко второму направлению, причем все процессы элюирования проводят, используя различные селективные растворители и высушивая пластинки между процессами. Метод «проявления» хроматограмм был реализован при использовании различных смесей красителей в качестве образцов для анализа.

Метод трехмерной ТСХ более длителен, однако он обладает лучшей разрешающей способностью по сравнению с двумерной и одномерной ТСХ, причем возможно разделение большего количества компонентов на одной пластинке. При использовании уменьшенных пластинок возможно сократить продолжительность эксперимента; для двумерной ТСХ это было показано ранее [3].

Полученные результаты позволяют рекомендовать метод трехмерной хроматографии для анализа сложных смесей.

Литература

1. Красиков В.Д. Основы планарной хроматографии. СПб, Химиздат, 2005, с 232.
2.Nyiredy Sz. Planar Chromatography. A Retrospective View for the Third Millenium. Budapest, Springer Sci., 2001, p. 103.
3. Березкин В.Г., Третьяков В.Ф., Алию Ауваль. Новые возможности двумерной хроматографии. Доклады АН, 2006, т. 411, №3, с.338-340.

AbsN_222

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С В-ЛАКТАМНЫМИ АНТИБИОТИКАМИ И КАТИОНОВ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ

Кулапина Е.Г., Снесарев С.В.

Саратовский государственный университет, г. Саратов, kulapinaeg@mail.ru

Беталактамные антибиотики (β-лактамы) – самая большая группа антимикробных препаратов, включающая более 50 (25% от общего числа антибактериальных препаратов) наименований, объединенных наличием в их химической структуре β-лактамного кольца, отвечающего за антимикробную активность; при его разрушении антимикробная активность препарата теряется. Большую часть β-лактамных антибиотиков составляют пенициллины и цефалоспорины.

Существенной особенностью строения β-лактамных антибиотиков (ампициллин, оксациллин, цефазолин и др.) как органических соединений является большая доля гетероатомов (наличие –OH, $-NH_2$, -S- и др.). Эти соединения являются потенциальными комплексообразующими реагентами. Авторами [1] изучена возможность комплексообразования β-лактамов с рядом переходных металлов.

В данной работе предложено использование электрохимически активных комплексов ампициллина, оксациллина и цефазолина с ионами серебра (I) в качестве ЭАС. Спектрофотометрические исследования позволили сделать вывод о стехиометрическом образовании комплекса ампициллина, оксациллина и цефазолина с серебром (I) состава 2:1. При pH=8,3 образуются преимущественно комплексы состава AgL_2^-, где L – ампициллин,

оксациллин и цефазолин. Установлено, что логарифмы константы устойчивости образующихся комплексов составляют 6,38; 6,11 и 8,26 соответственно.

Органические ионообменники на основе тетрадециламмония (TDA) и диметилдистеариламмония (DMDSA) с анионами комплексных соединений серебра (I) с ампициллином, оксациллином и цефазолином предложены в качестве чувствительных компонентов мембран сенсоров, селективных к анионам с β-лактамных антибиотиков; Сэак варьировали от 0.001 до 0.01 моль/кг ДБФ. Соотношение компонентов ПВХ:ДБФ = 1:3. Перед работой электроды кондиционировали в течение суток в $1\cdot10^{-3}$ М растворе соответствующего антибиотика.

Проведено сравнительное исследование электроаналитических характеристик сенсоров

Установлено, то сенсоры проявляют чувствительность к исследуемым антибиотикам в диапазоне концентраций $1(5)\cdot10^{-5}$-$1\cdot10^{-1}$ М. Электроды характеризуются небольшим временем отклика (30-60 сек), следовательно, обладают высокой ионообменной способностью.

Показано, что угловые коэффициенты электродных функций сенсоров близки к теоретическим для однозарядных ионов и составляет 58 – 61 мв/дек. Предел обнаружения β-лактамных антибиотиков данными сенсорами имеет более низкое значение и составляет для ампициллина, оксациллина и цефазолина $8\cdot10^{-6}$, $6\cdot10^{-6}$ и $3\cdot10^{-6}$ М соответственно.

Электроды на основе $Ag(L)_2$-TDA и $Ag(L)_2$-DMDSA обладают более низким пределом обнаружения, чем полученные ранее электроды на основе L-TDA и L-DMDSA. Использование реакции комплексообразования позволяет расширить область определяемых концентраций, понизить предел обнаружения и получить тангенс угла наклона электродной функции близким для однозарядной частицы. Новые сенсоры пригодны в работе в течение 1,5 месяцев.

AbsN_194

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕПАДА ДАВЛЕНИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ МОНОЛИТНЫХ КОЛОНОК В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Курганов А.А., Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П.

Учреждение Академии наук Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева, Москва, kurganov@ips.ac.ru

Проведено исследование влияния величины входного и выходного давлений на разделяющие свойства монолитной капиллярной колонки в газовой хроматографии. Показано, что использование классического уравнения Ван-Деемтера не позволяет сделать однозначный выбор оптимальных условий применения колонки. Более надежная информация может быть получена из построения зависимости высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), от величин входного и выходного давлений.

В рамках модели Гиддингса, учитывающей зависимость коэффициентов уравнения Ван-Деемтера от давления, исследовано изменение эффективности монолитной капиллярной колонки при изменении величин входного и выходного давлений газа-носителя. Для сравнения аналогичные исследования выполнены и для полой капиллярной колонки. Показано, что наблюдаемая зависимость ВЭТТ в координатах входного и выходного давлений может быть аппроксимирована поверхностью в форме согнутого листа бумаги, когда минимальные значения ВЭТТ расположены по линии сгиба. Любое сечение поверхности фактически представляет кривую Ван-Деемтера, в соответствующих координатах. Наибольший интерес представляет зависимость минимальной ВЭТТ от величин входного и выходного давлений, которая определяет оптимальные параметры эксплуатации колонок. Показано, что, в пределах изученных в работе давлений, минимальная ВЭТТ должна монотонно снижается при повышении давления. Экспериментальная проверка модели показала хорошее соответствие находимых оптимальных значений входного и выходного давлений со значениями предсказываемыми моделью. Она показывает, что минимальное значение ВЭТТ достигается в области высоких значений давлений, но при условии, что относительное давление приближается к 1. В этих условиях может быть достигнута эффективность колонки, превышающая на 25-35% эффективность той же колонки при оптимальных условиях, найденных из классической зависимости Ван-Деемтера. Для полой капиллярной колонки

эффективность также возрастает при увеличении среднего давления и уменьшении относительного давления, но наблюдаемое улучшение оказывается меньше, чем оно предсказывается теорией. Рассмотрены возможные причины расхождений между теорией и экспериментом. В то же время уменьшение входного и выходного давлений, даже при поддержании относительного давления близким к 1, приводит к росту ВЭТТ и потере колонками разделяющей способности.

AbsN_223

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Кулапина Е.Г., Макарова Н.М., Погорелова Е.С.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов,
kulapinaeg@mail.ru, melag@rambler.ru

Транспортные процессы, протекающие в полимерных матрицах, характеризуют их важнейшие физико-химические свойства, определяют направления их практического применения, а также играют важную роль при разработке и синтезе мембранных материалов. Нанофильтрационные мембраны (молекулярные сита) имеют различные области применения, включающие разделение и выделение веществ, мембранное фильтрование, очистку различных объектов, создание контролируемых систем массопереноса для дозированного введения веществ.

Транспортные свойства молекулярных сит с различным диаметром пор, соответствующих размерам гомологов алкилсульфатов натрия CnH2n+1OSO3Na (n=12-16) и хлоридов алкилпиридиния $C_nH_{2n+1}C_5H_5NCl$ (n=10-18) (СПАВ=0,2-2%, толщина 0,3-0,5 мм), изучали в двухкамерной ячейке, обеспечивающей массоперенос вещества из секции источника в секцию приемника, разделенные молекулярным ситом. Детектирование ионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в источнике и пермеате осуществляли прямой потенциометрией и потенциометрическим титрованием с помощью твердоконтактных сенсоров на основе поливинилхлоридных пластифицированных мембран, содержащих в качестве электроактивных компонентов алкилсульфаты алкилпиридиния. Концентрация примембранных растворов анионных (до-, три-, тетра-, гексадецилсульфатов натрия) и катионных ПАВ (хлоридов додецил-, цетилпиридиния) составляла $1\cdot10^{-2} – 1\cdot10^{-4}$ М.

Установлены зависимости количественных характеристик мембранного транспорта (коэффициентов проницаемости и диффузии, потока ионов) от времени, природы и концентраций диффундирующих веществ, природы порообразователей, толщины сита в условиях диффузионного массопереноса и постоянного тока (I=5 мкА). Проницаемость мембраны по отношению к различным веществам и, следовательно, потоки этих веществ различны и зависят от свойств мембраны. При увеличении концентрации ПАВ в источнике (примембранном растворе) проницаемость и диффузия уменьшаются, а поток ионов увеличивается. При этом усиливается адсорбция крупных молекул нонилфенолов на поверхность мембраны, происходит снижение переноса частиц и уменьшение их концентрации в приемнике. Вследствие дифильности молекулы поверхностно-активных веществ обладают большой адсорбционной способностью и образуют слои на поверхности мембраны, уменьшая тем самым ее проницаемость. Чем более разбавленнее раствор диффундирующего вещества в источнике, тем большая его часть переходит в приемник.

С увеличением длины углеводородного радикала ионных ПАВ в растворе пропускающая способность молекулярных сит уменьшается. Сито пропускает лишь те гомологи, размеры молекул которых меньше или сопоставлены с размерами молекул порообразователей. При уменьшении толщины мембран проницаемость и потоки ионов ПАВ возрастают, что связано с диффузионными процессами в исследуемых мембранах. В условиях диффузионного массопереноса количественные характеристики мембранного транспорта на порядок ниже, чем при постоянном токе.

Показана возможность разделения гомологов ионных ПАВ в двухкомпонентных смесях при различных соотношениях компонентов с использованием молекулярных сит.

AbsN_50

ЦКП «СОСТАВ ВЕЩЕСТВА» ИВТЭ УРО РАН В РАЗВИТИИ

Курумчин Э.Х., Стрекаловский В.Н.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург,
Kurum@ihte.uran.ru

Продолжены работы в области аналитического контроля расплавленных и твердых электролитов, продуктов электролиза и электроосаждения, коррозии материалов в расплавах галогенидов и других объектах методами индуктивно-связанной плазмы (Optima5300DV и ICAP 6300 Duo), рентгеновской дифрактометрии (D/MAX 2200 PC), спектроскопии и микроспектроскопии КРС (RENISHAW), сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (JEOL 5900 LV+ INCA). Ведутся работы по элементному и изотопному анализу газов (Agilent 5490). Расширен фронт работ по определению удельной поверхности (SORBI 4) материалов и распределения размеров частиц с помощью лазерной дифракции (Mastersizes 2000) в наноматериалах.

Методом КРС выполнены исследования точечных дефектов в твердых растворах редкоземельных элементов в диоксиде церия [1]. На рисунке приведены спектры КРС твердых растворов в системе CeO_2-Sm_2O_3 в зависимости от состава. Мода F_{2g} CeO_2 при 465 см$^{-1}$, характерная для оксидов с пространственной группой Fm3m [2], зависит от содержания оксидов, смещаясь в низкочастотную область и уширяясь с увеличением содержания Sm_2O_3, Кроме того, в спектре наблюдается еще ряд мод. Рост интенсивности линии при 570 см$^{-1}$ связан с увеличением дефектов в кислородной подрешетке, что согласуется, например, с работой [3]. Моды при частотах ниже 400 см$^{-1}$ и при 1200 см$^{-1}$ еще требуют своего объяснения. Необходимо заметить, что спектры КРС твердых растворов на основе ZrO_2 и Bi_2O_3, несмотря на их идентичную структуру, значительно отличаются от спектров в цериевых системах.

Рис. *Спектры КРС твердых растворов Sm_2O_3 в CeO_2 в зависимости от содержания оксида самария (снизу – вверх) – 0,5; 2,0; 5,0; 8,0; 12,0;16,0 мол.%.*

Получен Аттестат признания компетентности (Рег. № РОСС RU. В503.04 Н ЖОО. 66.04.0007 действительный до 14.12.2013 г.) государственной корпорации «Российская корпорация нанотехнологий» Центр «Состав вещества» включен в структуру Испытательного Центра веществ, материалов и продукции наноиндустрии ФГУП Уральского научно исследовательского Института метрологии, аккредитованным Федеральным агенством по техническому регулированию и метрологии на техническую компетентность и независимость (Аттестат №РОСС.0001.22НН02, действительный до 19 ноября 2014 г.)

Литература

1. Стрекаловский В.Н.,Вовкотруб Э.Г., Малков В.Б. Дефекты кристаллической решетки твердых растворов оксидов с пространственной группой Fm3m // Тезисы 7-го Семинара СО РАН –УрО РАН. Термодинамика и материаловедение. Новосибирск. 2010 г.
2. Keramidas V.G., White W.H. Raman spectra of oxides with fluorite structure // J.Chem.Phys. 1973, v.59, №3, p.1563-1565
3. Atsushi M, Toshiya T., Yasunary M., Masafumi K. Oxygen chemical potencial variation in ceria-based solid oxide // Solid State Ionics. 2000, v.135, p.481-485

AbsN_248

НОВЫЙ АЛГОРИТМ ОЦЕНКИ СПЕЦИФИЧНОСТИ АНТИМИКОТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

Кутырева М.П., Улахович Н.А., Мухаметзянова А.А., Халдеева Е.В.*

Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета, г. Казань, mkutyreva@mail.ru

**ФГУН Казанский НИИ эпидемиологии и микробиологии Роспотребнадзора*

По данным медицинской статистики до 50 % грибковых заболеваний связано с патогенной активностью дрожжеподобных грибов рода *Candida*. Спектр антикандидозных фармагентов достаточно широк и в настоящее время наиболее востребованными являются препараты на основе производных амидов и аллиламидов («Нитрофунгин»), имидазольных производных («Оксиконазол», «Миконазол», «Клотримазол») и наиболее широко распространены на сегодняшний день производные триазола («Дифлюкан», «Флюкостат», «Флуконазол», «Вориконазол» и т.д.). Основной проблемой существующих антимикотиков является их высокая токсичность, низкая биодоступность и высокий уровень резистентности к препаратам. Поэтому проблема подбора специфичного препарата с учетом особенностей течения, тяжести, локализации микоза и иммунного статуса пациента является на сегодняшний день актуальной проблемой медицинской практики.

Объектом исследований являлись микозы *Candida albicans*. Высокая патогенная активность грибкового аллергена *Candida albicans* (*C.alb.*) непосредственно связана с количеством и многообразием функций вырабатываемых им секреторных аспарагиновых протеиназ (SAP *C.alb.*). Система аспарагиновых протеиназ *C.alb.* неразрывно связана с уровнем иммунитета и в настоящее время включает в себя десять изоферментов, обладающих различными функциями и определяющих локализацию и тяжесть кандидаинфекции. Основной интерес представляют два типа протеиназ *Candida* взаимосвязанных друг с другом: индуцируемые SAP *C. alb.*, проявляющие антигенные свойства и конститутивные SAP *C.alb.*, обладающие преимущественно сорбционными функциями и являющиеся необходимыми для последующей секреции и функционирования протеиназ первой группы. Алгоритм оценки специфичности фармпрепарата включает в себя ряд этапов. *Первый* – культивирование индивидуального штамма *Candida albicans* пациента. При осуществлении дальнейших работ проводятся два параллельных измерения до и после введения терапевтической дозы фармпрепарата. *Второй* - выделение SAP *C.alb*. индуцируемого и конститутивного типа. *Третий* - количественная оценка содержания антигена в пробе и концентрации протеиназ *C.alb.* методом иммуноферментного анализа. Тест-система включает в себя амперометрический иммуноферментный сенсор на основе совместно иммобилизованных антител и холинэстеразы. *Четвертый* - определение количества участков специфического связывания фермента с субстратом, прочности и стехиометрии образующихся молекулярных комплексов с использованием обработки экспериментальных данных методами Скэтчарда и Дюрантона. Выбор субстрата (гемоглобин, альбумин, кератин и т.д.) обусловлен локализацией микоза. *Пятый* – оценка степени адгезии клеток индивидуального штамма *Candida albicans* и получение изотерм сорбции SAP *C.alb*. на нитроцеллюлозной мембране и на мембране с включенным субстратом. Использование данного алгоритма позволит не только оценить специфичность действия антикандидозных препаратов, но и подобрать их эффективные терапевтические дозировки. Предложенный подход реализует индивидуальность диагностики и лечения кандидозов и может быть использован для широкого спектра заболеваний микотической этиологии.

AbsN_148

О ВЗАИМОСВЯЗИ КООРДИНАЦИОННОЙ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Л.Г. Лавренова

Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В.Николаева Сибирского Отделения РАН, Новосибирск

Новосибирский государственный университет, ludm@niic.nsc.ru

Синтез и исследование координационных соединений невозможны без применения методов аналитической химии. В докладе будут рассмотрены методы идентификации и изучения комплексов металлов первого переходного ряда с полиазотсодержащими гетероциклическими лигандами – производными 1,2,4-триазола и трис(пиразол-1-ил)метана. Эти лиганды весьма перспективны для синтеза магнитно-активных соединений, в частности, комплексов кобальта(II), никеля(II) и меди(II), в которых наблюдаются обменные взаимодействия между парамагнитными ионами, и комплексов железа, которые могут существовать в двух состояниях с достаточно большим временем жизни, обладающих спин-кроссовер (СКО) $^1A_1 \Leftrightarrow {}^5T_2$, и термохромизмом.

В ИНХ СО РАН синтезирована и исследована представительная серия комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолом (Htrz), его 4-замещенными производными (Rtrz), трис(пиразол-1-ил)метаном ($HC(pz)_3$), трис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном ($HC(3,5\text{-}Me_2pz)_3$) обладающих спин-кроссовер $^1A_1 \Leftrightarrow {}^5T_2$. Комплексы с 1,2,4-триазолом имеют трех- или полиядерное строение, координационный полиэдр – слабо искаженный октаэдр, узел FeN_6. Состав трехъядерных соединений с 1,2,4-триазолами можно представить общей формулой $[Fe_3(Rtrz)_n(H_2O)_m]A_6$; где A-однозарядный анион; n=6 или 8, m=6 или 4 соответственно, полиядерных – $Fe(Rtrz)_3A_n \cdot mH_2O$, где A – анион, n=1, 2; m=0-2. Нами синтезированы моноядерные комплексы с трис(пиразол-1-ил)метаном состава $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]A_n \cdot mH_2O$, где $A=Cl^-$, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, SiF_6^{2-}; n=1,2; m=0,2,7 и трис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном состава $[Fe\{HC(3,5\text{-}Me_2pz)_3\}_2]A_2$ ($A=NO_3^-$, Cl^-, ClO_4^-). В большинстве соединений железа(II) с 1,2,4-триазолами и трис(пиразол-1-ил)метанами наблюдается СКО $^1A_1 \Leftrightarrow {}^5T_2$, в ряде соединений – с гистерезисом на кривых зависимости $\mu_{эфф}(T)$. Во всех комплексах спин-кроссовер сопровождается термохромизмом (изменение цвета розовый ⇔ белый при нагревании и охлаждении), что имеет самостоятельный научный и практический интерес.

Рис. *Строение комплексного катиона* $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]^{2+}$.

Для идентификации полученных комплексных соединений, кроме стандартного элементного анализа, использованы методы титриметрии, атомно-абсорбционной и ИК-спектрометрии, кулонометрии. Для исследования соединений были применены различные физико-химические методы – статической магнитной восприимчивости, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, электронной (спектры диффузного отражения), мессбауэровской и EXAFS-спектроскопии, адиабатической калориметрии.

AbsN_282

ЭФФЕКТ ВЛИЯНИЯ МАТРИЦЫ ПРИ АТОМНО-ЭМИССИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА В АЛЮМИНИИ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯХ

Р. В. Лебедева, А. Н. Туманова, Н. И. Машин

НИИ Химии ГОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», Нижний Новгород, orv@ichem.unn.ru

Изучено влияние переменного содержания алюминия – одного из критически важных материалов электронной техники – на величину аналитического сигнала примесей при их атомно-эмиссионном определении с применением дугового разряда при вертикально расположенных графитовых электродах.

Исследования проведены с использованием аналитической системы, формирующейся при выполнении анализа: оксид алюминия – графит порошковый, который применяется в качестве универсальной модифицирующей добавки либо коллектора примесей.

Установлено, что изменение содержания алюминия в исследуемой системе приводит к смещению градуировочных зависимостей. Их расположение свидетельствует о том, что при одном и том же значении аналитического сигнала результаты определения примесного элемента изменяются в 2 – 6 раз.

Для объяснения наблюдаемого эффекта исследованы зависимости интенсивности линий примесей от содержания оксида алюминия в изучаемой системе. На полученных зависимостях наблюдается появление максимума, положение которого совпадает для атомных и ионных линий. Максимальная интенсивность линий соответствует концентрации Al_2O_3 0,5 – 3 % мас., при более высоких содержаниях величина аналитического сигнала убывает.

Проведены исследования по выявлению факторов, ответственных за наблюдаемые закономерности. Формирование максимума связано с изменением условий массопереноса, сопровождающихся увеличением струйности течения паров. Совпадение расположения максимумов линий с различными спектральными характеристиками подтверждает это положение.

Полученные в процессе исследования сведения об особенностях влияния матрицы свидетельствуют, что для обеспечения достоверности результатов определения примесей необходимо равенство в содержании основного компонента, как для анализируемых образцов, так и для образцов сравнения, что не всегда выполняется в спектроаналитической практике. Знание закономерностей матричного влияния позволяет провести целенаправленные исследования по выбору эффективного способа его устранения.

AbsN_281

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОГО КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИ РФА ДВУХСЛОЙНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ

А.А. Леонтьева, Н.И. Машин, Р.В. Лебедева, А.Н. Туманова, Ант.А. Ершов

ГОУ ВПО «Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского», mashin@chem.unn.ru

Предложен новый способ определения массового коэффициента поглощения в двухслойной системе Ni/Ge/поликор при использовании простых в изготовлении, унифицированных, однослойных и однокомпонентных слоев, получаемых напылением никеля на подложку из полимерной пленки.

Исследования проводились на энергодисперсионном флуоресцентном анализаторе EDX-720 (Rh-анод; 30 кВ; 130 мкА; $\tau_{эксп}$=100 с; коллиматор 10 мм; детектор Si(Li).

Градуировочные зависимости $I_A^0 / I_A^\infty = \alpha_A \times m_A$ строились с использованием комплектов однокомпонентных тонких пленок (ТП) никеля и германия на поликоре, имеющих одинаковую поверхностную плотность для всех восьми ОС и составила для никеля – 150.0 мкг/см^2 и германия – 290.3 мкг/см^2 соответственно. Во вспомогательной (Ni/polymer)/(Ge/поликор) системе ТП никеля наносились на полимер толщиной 5 мкм.

Установлено, что величина фона при рентгенофлуоресцентном (РФ) анализе слоев никеля, напыленного на полимер, почти в 6 раз меньше, чем от аналогичной пленки, нанесенной на поликор. Чтобы устранить наблюдаемое различие при РФ определении поверхностной плотности никеля, нанесенного на полимер, под исследуемым образцом размещали чистую подложку из поликора. В этих условиях измеряемые значения поверхностной плотности никеля, независимо от вида подложки, в пределах погрешности анализа совпадали по величине. Поверхностная плотность никеля на полимере составила в образце № 1 – 55.7 мкг/см^2, в образце № 2 – 106.6 мкг/см^2.

При облучении изучаемой системы первичным рентгеновским пучком возбуждается одновременно флуоресцентное излучение как обоих слоев покрытия, так и подложек. Флуоресцентное излучение элементов, входящих в состав подложки, не оказывает влияния на флуоресценцию элементов верхних слоев. Полимерная пленка, служащая подложкой для никеля, также не нарушает пропорциональности между толщиной слоя никеля и флуоресценцией его аналитической K_α-линии, но ослабляет интенсивность флуоресценции K_α–линии германия.

В связи с этим, величину массового коэффициента поглощения $\alpha^{\mathrm{Ni}}_{\mathrm{Ge}\,K_\alpha}$ можно найти из соотношения:

$$\alpha^{\mathrm{Ni}}_{\mathrm{Ge}\,K_\alpha} = \ln\frac{I^{\mathrm{polymer}}_{\mathrm{Ge}\,K_\alpha}}{I^{\mathrm{Ni\,/\,polymer}}_{\mathrm{Ge}\,K_\alpha}} \Big/ m_{\mathrm{Ni}} .$$

Значение коэффициента $\alpha^{\mathrm{Ni}}_{\mathrm{Ge}\,K_\alpha}$ =368±5 см^2/г (n=10, α=0.95), рассчитанное с использованием вспомогательной системы (Ni/polymer)/(Ge/поликор), хорошо согласуется с величиной $\alpha^{\mathrm{Ni}}_{\mathrm{Ge}\,K_\alpha}$ =371±4 см^2/г, найденной для системы Ni/Ge/поликор.

Важным преимуществом использования тонких пленок Ni/polymer по сравнению с Ni/Ge/поликор является меньшая затратность технического обеспечения и возможность последующего использования их при РФ исследовании других Ni-содержащих пленочных структур.

AbsN_165

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ AU(III), PD(II) И PT(II) С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ЭКСТРАКЦИЕЙ КВАЗИЖИДКИМИ ЭМУЛЬСИЯМИ НА ОСНОВЕ (О,О-ДИДЕЦИЛ) N,N-ДИБУТИЛМЕТИЛАМИНОФОСФОНАТА

Леонтьева С.В., Базанова Е.Б., Базанова О.Б., Черкасов Р.А., Гарифзянов А.Р.
Казанский государственный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Svetlana.Leonteva@ksu.ru

Создание высокочувствительных и селективных методов определения благородных металлов (БМ) до настоящего времени остается одной из наиболее сложных задач современной аналитической химии.

Целью настоящей работы является разработка комбинированной рентгенофлуоресцентной методики определения БМ, включающей предварительное концентрирование экстракцией квазижидкими эмульсиями (ЭКЖЭ).

ЭКЖЭ является новым вариантом экстракционного концентрирования, основанным на использовании эмульсии типа «масло в воде», дисперсной фазой которой является раствор экстракционного реагента в парафине. Важнейшим преимуществом ЭКЖЭ является возможность достижения высоких значений коэффициентов концентрирования (отношение массы концентрата к массе исходного раствора) - до 10^4.

В настоящей работе в качестве экстракционного реагента использован (О,О-дидецил) N,N-дибутилметиламинофосфонат.

$$(C_{10}H_{21}O)_2P(=O)CH_2N(C_4H_9)_2$$

Эмульсия, органическая фаза которой представляет собой 40%-ный раствор аминофосфоната в парафине с диаметром частиц дисперсной фазы около 30 мкм, селективно извлекает указанные БМ из кислых хлоридных и сульфатно-хлоридных растворов, содержащих высокие концентрации сопутствующих элементов – железа, кобальта, никеля и меди.

После проведения экстракции эмульсия отделялась фильтрованием через мембраны для микрофильтрации и использовались в дальнейшем в качестве образцов-излучателей.

Сигнал рентгеновской флуоресценции измеряли на спектрометре “X-ray 3070E” Rigaku (анод - Rh, кристалл-анализатор – LiF 200). Абсолютные пределы обнаружения составляют для золота - 3,1 мкг, для платины – 1,1 мкг, для палладия – 1,0 мкг.

Предложен механизм экстракции, хорошо согласующийся с полученными ранее [1-2] результатами о механизмах экстракции БМ аминофосфорильными соединениями в условиях жидкостной экстракции. Экстракция осуществляется по внешнесферному механизму, т.е. через образование ионных ассоциатов, образованных протонированной формой аминофосфоната (АР) и хлоридными комплексами БМ:

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (грант 07-03-00306).

Литература

1. А.Р.Гарифзянов, В.Ф.Торопова, Е.Ю.Микрюкова // Журн. общей химии. – 1991 - Т. 61. № 6 - С. 1342-1345.
2. А.Р.Гарифзянов, Е.Ю.Микрюкова, В.Ф.Торопова //Журн. общей химии. – 1991. - Т. 61. № 6 - С. 1346-1348.

AbsN_298

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ И ЗОЛОТА В СУЛЬФИДНЫХ РУДАХ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Лисиенко[1] Д.Г., Заворницына[1] Е.О., Вотяков[2] С.Л.

[1]*ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет-УПИ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», г. Екатеринбург,* lisienko@dpt.ustu.ru

[2]*Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург,* votyakov@igg.uran.ru

В работе выполнено сравнение возможностей двух типов атомно-абсорбционных спектрометров - классического с селективными источниками излучения и зеемановской коррекцией неселективного поглощения (Aanalyst 800) и с непрерывным источником (ContrAA-700) при определении содержания благородных металлов в сульфидных рудах. Оба прибора работали в режиме электротермической атомизации в печах с поперечным нагревом, в первом печь снабжена платформой. Предварительно выбраны режимы стадий пиролиза и атомизации, их температуры для печи Aanalyst на 100-200 К выше, чем для печи ContrAA. При этом чувствительность определений на спектрометре ContrAA в 1,5 – 2 раза выше, чем у Aanalyst 800, соответственно различаются характеристические концентрации и пределы обнаружения. Верхние границы диапазона линейности градуировочных зависимостей для приборов одинаковы и составляют для Au, Pd и Pt соответственно 50, 100 и 200 мкг/дм3. Важным достоинством прибора ContrAA является возможность определения большого числа аналитов без замены источника излучения.

Установлено, что с ростом кислотности растворов (HCl, HNO_3) и увеличением концентрации сопутствующих компонентов (Fe, Ni, Cu, Al, K) аналитические сигналы уменьшаются, причем примерно в одинаковой степени для обоих спектрометров. Это определяет необходимость отделения аналитов от матричных компонентов.

Анализируемые пробы после обработки соляной кислотой подвергали микроволновому разложению в смеси азотной и фтороводородной кислот, после чего многократно выпаривали с соляной кислотой.

Выделение определяемых элементов осуществляли методом ионобменной элюентной хроматографии из раствора 1%-ной соляной кислоты. В качестве сорбентов исследованы аниониты Dowex 1x8 и Dowex 2x10. Лучшие результаты получены со смолой Dowex 1x8. Установлено, что золото и платина вымываются концентрированной азотной кислотой, после чего можно элюировать палладий концентрированной соляной кислотой.

Оценены метрологические характеристики предложенной методики. Показано, что относительная погрешность при определении металлов на уровне 1 г/т не превышает 10 %, а предел обнаружения составляет для Au, Pd и Pt соответственно 0,07, 0,15 и 0,7 г/т.

Работа выполнена в рамках программ РАН №23 «Научные основы инновационных энергоресурсосберегающих экологически безопасных технологий оценки и освоения природных и техногенных ресурсов», №20 фундаментальных исследований Президиума РАН «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов», а также *в рамках интеграционной программы УрО РАН «Состав, структура и физика радиационно-термических эффектов в фосфатных и силикатных минералах и стеклах», при поддержке грантов РФФИ № 09-05-00513 и 10-05-00326.*

AbsN_209

РАЗРАБОТКА ИСП-АЭС МЕТОДИКИ АНАЛИЗА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВИСМУТА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ И ЕГО ОКСИДА

Макашова Г.В. , Цыганкова А.Р., Бухбиндер Г.Л., Сапрыкин А.И.

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, makahova@niic.nsc.ru

В ИНХ СО РАН ведутся работы по рафинированию металлического висмута и получению высокочистого оксида висмута Bi_2O_3. Висмут и его оксид используют в самых различных областях, в частности, в качестве прекурсоров при получении монокристаллов ортогерманата висмута $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO). Эти монокристаллы используется как сцинтилляционный материал для создания детекторов ионизирующего излучения. В общем случае требования к уровню чистоты веществ и материалов, как правило, определяются опытным путём и зависят от области их дальнейшего использования. Кроме того, важной задачей является изучение влияния примесных компонентов на функциональные свойства материалов. Этим определяется важность создания аналитического обеспечения стадий технологии очистки веществ и синтеза функциональных материалов.

До конца прошлого века для определения примесного состава высокочистых веществ широко использовали атомно-эмиссионный спектральный метод с дуговым возбуждением излучения (ДПТ-АЭС) и масс-спектрометрический с искровой (ИМС) и лазерной (ЛИМС) ионизацией. Однако в настоящее время эти методы применяются все реже в связи с доминированием на рынке аналитического оборудования приборов с индуктивно связанной плазмой. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) дает возможность определять в водных и кислотных растворах одновременно до трех десятков примесей с пределами обнаружения до 10^{-8} % мас.

Висмут и его соединения – удобные объекты для АЭС анализа, так как имеют сравнительно бедный спектр эмиссии. Нами разработана методика прямого ИСП-АЭС анализа висмута и его оксида. Работа выполнена на спектрометре фирмы «Thermo Scientific» iCAP 6500. Для регистрации сигнала использовали аксиальный режим наблюдения. Методика предполагает растворение пробы в 14 М азотной кислоте, дважды перегнанной в кварцевом аппарате. Для введения в ИСП исходный раствор пробы разбавляли так, чтобы концентрация висмута составляла 60 мг/мл (концентрация азотной кислоты при этом равна ~3 М). Предварительно были проведены исследования матричного влияния висмута на аналитические сигналы элементов-примесей. В ходе этого исследования было установлено, что при содержании в растворе до 20 мг/мл висмут не оказывает значимого изменения сигнала (падение интенсивности сигнала аналитов не превышает 10%). Поскольку для достижения низких пределов обнаружения примесей мы использовали большую концентрацию висмута (60 мг/мл), то для учета его влияния в образцы сравнения, по которым проводили градуировку, вводили равную концентрацию висмута.

Для подтверждения правильности разработанной методики проводили сравнение результатов анализа ИСП-АЭС с данными, полученных независимыми методами – атомно-абсорционным и лазерным масс-спектрометрическим методами.

Разработанная методика позволяет определять примеси Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, In, Ga, Hf, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Re, Rb, Sb, Si, Sn, Ta, Te, Ti, V, W, Zn и Zr с пределами обнаружения в интервале $3\cdot10^{-8}$ – $5\cdot10^{-4}$ % мас (пределы рассчитаны по 3s критерию). Погрешность единичного определения не более 5 %, внутрилабораторная прецизионность не превышает 20%.

AbsN_193

О СООТНЕСЕНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ АНАЛИТОВ В ОТОБРАННЫХ ОБРАЗЦАХ К ИХ СОДЕРЖАНИЮ В РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТАХ: ВОПРОСЫ ПРЕДСТАВИТЕЛЬНОСТИ АНАЛИЗИРУЕМЫХ ПРОБ

Максакова[1] И.Б., Крылов[1] А.И., Конопелько[1] Л.А., Чурсина[2] Л.Д., Никишева[2] Н. С.
[1]*ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»,*
[2]*ЦЛАТИ по СЗФО, Санкт-Петербург,* Akrylov@b10.vniim.ru

Для получения информации о содержании тех или иных химических веществ в исследуемых объектах, как правило, проводится анализ части или нескольких частей (проб) указанного объекта, на основании чего делается заключение о составе объекта в целом. Основное требование, которое должно соблюдаться при этом, заключается в том, что отобранная проба (или пробы) должны с наибольшей полнотой представлять основные показатели химического состава объекта в данный момент или в определенный промежуток времени.

В этой связи целесообразно рассмотреть типы анализируемых объектов (можно попытаться классифицировать по виду матрицы: газ/жидкость/твердое тело или по видам типа: продукция/атмосферный воздух слитебной зоны/речная вода и т. п., также можно рассмотреть возможности использования классификации, принятой в Международном комитете по количеству вещества (CCQM BIPM), включающей следующие категории веществ и материалов: высокочистые вещества, неорганические растворы, органические растворы, газы, вода, металлы и металлические сплавы и т.д.) и их основные характеристики, которые следует учитывать при формировании требований к представительности отбираемых для анализа «индивидуальных или серийных» проб. Одновременно с этим необходимо выделить и спектр задач, которые решаются в процессе выполнения аналитических исследований объекта (например, контроль качества, экспертиза безопасности, экологический контроль или мониторинг и др.), и, в зависимости от этого, формировать принципы отбора проб (периодичность, кратность, число параллельных и т. п.), а также перечень аналитических показателей, которые с достаточной степенью полноты характеризуют обследуемый объект.

Также необходимо сформулировать основные требования к пробоотбору и к последующим операциям с отобранными пробами, чтобы обеспечить неизменность их характеристик от момента отбора до момента непосредственно инструментального анализа. Сравнительный анализ существующих нормативных документов в отечественной и зарубежной практике, регламентирующих пробоотбор в различных областях вещественного анализа показывает, что наибольший процент нормативных документов регламентирующих отбор проб представлен документами ISO, CEN, ENISO и составляет порядка 75% , тогда как на долю аналогичных документов, принятых в России приходится лишь 25%. Ситуация несколько лучше обстоит с документами, регламентирующими отбор проб атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны, где соотношение зарубежных и Российских нормативных документов составляет 55:45 %. Следует отметить также, что отдельные требования и рекомендации, связанные с отбором, хранением, транспортировкой проб в той или иной мере оговариваются в аттестованных методиках определения конкретных веществ или групп веществ.

На примерах как достаточно простых (природная и водопроводная вода), так и сложных матриц (сточная вода, твердые отходы) рассмотрены проблемы получения представительных результатов анализа, включая особенности поведения разных групп аналитов, агрегатное состояние и гомогенность матриц, способы отбора, консервации, транспортировки и хранения проб и т. д. Предложены блок-схемы, описывающие вышеперечисленные процессы. Сформулированы основные направления, требующие как научных исследований, так и последующих разработок соответствующей нормативно-методической документации.

AbsN_341

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОЛЯРИЗАЦИОННО-ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ИММУНОАНАЛИЗА ДЛЯ ГРУПП-СПЕЦИФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕРБИЦИДОВ СЕМЕЙСТВА СУЛЬФОНИЛМОЧЕВИН

Максимова К. А., Еремин С. А.

Кафедра химической энзимологии, Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, ksennta@gmail.com

В современном сельском хозяйстве широко используются различные химические препараты для борьбы с сорняками и вредителями. Среди большого разнообразия современных пестицидов выделяется группа гербицидов семейства сульфонилмочевины. К настоящему моменту в мире зарегистрировано для сельскохозяйственного применения более 25 представителей этой группы. Сульфонилмочевины отличаются высокой гербицидной активностью, что позволяет применять их в количествах в 10-100 раз меньших по сравнению с другими гербицидами (например, триазинами). При использовании в соответствии с инструкциями эти пестициды не представляют угрозы для окружающей среды и млекопитающих. Однако, при чрезмерном использовании или в случае аварийных выбросов, существует опасность загрязнения этими веществами почвы, поверхностных и грунтовых вод. В связи с этим встает задача разработки методики экспрессного скринингового анализа для определения сульфонилмочевин в различных объектах.

В своей работе мы использовали поляризационный флуоресцентный иммуноанализ (ПФИА), поскольку он обладает рядом преимуществ, таких как достаточно высокая чувствительность и селективнось, быстрота проведения анализа, отсутствие необходимости в сложной и длительной пробоподготовке.

Поскольку все сульфонилмочевины обладают сходными структурными элементами, то используя различные иммуногены можно получить антитела как специфичные только к одному веществу, так и ко всей группе. Поэтому перед нами стояла задача подобрать оптимальную пару иммунореагентов (антитела – меченый антиген) для достаточно чувствительного определения как можно большего числа гербицидов семейства сульфонилмочевины.

В ходе работы была выбраны антитела с наиболее широкой специфичностью и подобран оптимальный трейсер (антиген с флуоресцентной меткой), что позволяет проводить ПФИА для определения семи сульфонилмочевин в концентрациях 0.2 мг/мл и ниже.

AbsN_59

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЁВ, ТОНКИХ ПЛЕНОК И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ФОРМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.В. Малахов

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,
malakhov@catalysis.nsk.su

В материаловедении исследование свойств твердых тел базируется как на знании интегральных характеристик (валовой элементный состав, усредненная структура), так и на данных о составе и структуре поверхности и объема анализируемых образцов, а также о локальных проявлениях этих характеристик. В этой области доминируют физические методы (ЭСХА, Оже, МС, РФА, ИК, ЯМР, ЭМ высокого разрешения). Роль традиционных химических методов сводится, главным образом, к определению валового элементного состава функциональных материалов, включая и определение примесей.

Новые перспективы открывает применение в рассматриваемой области химического анализа принципов и методов стехиографии. Прежде всего – это уникальная возможность одновременного определения стехиометрических формул и количественного содержания химических соединений без использования их образцов сравнения. Стехиографические методы

на 2-3 порядка чувствительнее метода рентгенофазового анализа. Анализ состава поверхности объемных матриц и тонких пленок возможен с разрешающей способностью 5-10 Å против 15-50 Å методов ЭСХА и Оже спектроскопии. Используемые в стехиографии динамические процессы растворения (направленное изменение во времени состава и концентрации растворителей, а также температуры) позволяют получать детальную информацию о вариациях химического состава моно- и гетерофазных твердых веществ. При этом характер изменения временного профиля стехиограмм характеризует степень пространственной однородности-неоднородности элементного состава каждой из последовательно растворяющихся фаз, а изменение вида кинетических кривых растворения элементов (и фаз) - степень однородности макро- и микроструктуры этих фаз.

В докладе обсуждаются принципы выбора и оптимизации условия динамического режима растворения при стехиографическом обнаружении, идентификации и количественном определении различных проявлений химического состава функциональных материалов - в их поверхностных слоях, тонких пленках и наноструктурированных образованиях.

Объектами исследования состава и структуры методами стехиографии были высокотемпературные сверхпроводники, материалы со специфическими магнитными и электрическими свойствами, оптические материалы, люминофоры, красители, термохромные материалы, нанодисперсные композитные сорбенты, материалы для топливных элементов, продукты механохимии, а также катализаторы. В докладе приводятся разнообразные примеры результатов стехиографического анализа, с различных сторон характеризующие новые, часто уникальные, возможности стехиографии при определении тонких проявлений в составе и структуре функциональных материалов [1].

Литература

1. В.В. Малахов, И.Г. Васильева, Успехи химии. **77** (2008) 370.

AbsN_218

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ НЕПТУНИЯ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ N-БЕНЗОИЛФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИНА

Г. И. Малофеева[1], О. М.Петрухин[1], В. К. Карандашев[2], Д. А. Маликов[1], Ю. И. Фабелинский[1], А. Н. Могилевский[1], Б. Я. Спиваков[1]

[1]Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва

[2]Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов, РАН, г.Черноголовка

Проведение мониторинга областей, загрязненных радионуклидами, в том числе нептунием, делает необходимым разработку экспрессных, высоко чувствительных методов определения этих элементов, а это делает необходимым разработку соответствующих методов концентрирования. Среди многочисленных методов концентрирования, предложенных в настоящее время, значительное место занимают сорбционные методы, а в последние годы эффективно используется твердофазная экстракция (ТФЭ).

В качестве сорбента в работе использовался алкилированный силикагель с длиной радикала С16,модифицированный N-бензоилфенилгидроксиламином (БФГА). БФГА представляет собой типичный хелатообразующий реагент с жесткой бидентатной О,О-хелатообразующей группировкой, хорошо зарекомендовавший себя при решении такого рода задач в жидкостной экстракции.

Полноту извлечения нептуния в динамическом режиме сорбции определяли с помощью ^{237}Np. Применяли готовые патроны ДИАПАК 16 (Москва, МГУ, фирма БиоХимМак). Изучено влияние на величину сорбции кислотности раствора, концентрации модифицирующего реагента, скорости пропускания анализируемого раствора через патрон. Метод был апробирован при выделении нептуния из синтетических грунтовых вод (СГВ) с pH7-8. Степень выделения нептуния 97±2%. Поведение железа и других металлов контролировали с помощью методов ИСП-АЭС-МС. Основное внимание было уделено влиянию железа(III), как металла, мешающего последующему определению нептуния люминесцентным методом. Полученные результаты показывают, что полнота извлечения нептуния из СГВ с pH 7-8 сохраняется вплоть

до концентрации железа(III) $n \cdot 10^{-4}$M (это ~10 мг/л, концентрация соответствующая реальным значениям содержания железа в поверхностных водах); при этом в элюате обнаруживается 1-2% железа от концентрации в исходном растворе, что сделает возможным понизить предел обнаружения последующего определения плутония.

Сорбент и реагент коммерчески доступны и относительно дешевы.

Работа выполнена в рамках программы №8 Президиума РАН «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследование структуры веществ и материалов».

AbsN_100

МАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ Fe_3O_4 И ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ИММУНОАНАЛИЗА

Малышева Н.Н.[1], Вербицкий Е.В.[2], Матерн А.И.[1], Козицина А.Н.[1], Глазырина Ю.А.[3], Русинов Г.Л.[2], Чарушин В.Н.[2]

[1] *Уральский государственный технический университет - УПИ, г. Екатеринбург*

[2] *Институт органического синтеза УрО РАН, г. Екатеринбург*

[3] *Уральский государственный экономический университет, г. Екатеринбург,*

natalymalysheva@mail.ru

Дифференциальная диагностика инфекционных заболеваний на ранних стадиях на месте (in-situ и on-site) имеет большое значение. Разработка экспрессных, простых и доступных методов дифференциальной диагностики позволит своевременно выявлять заболевания и предотвращать их дальнейшее распространение. Для получения аналитического отклика в варианте электрохимического иммуноанализа при определении патогенных микроорганизмов с использованием в качестве сигналообразующей метки наночастиц Fe_3O_4 в ранее разработанных методах, необходима предварительная кислотная обработка этих наночастиц с последующим анализом раствора. Перевод магнитных наночастиц в ионную форму трудоемок и длителен. Синтез и применение в качестве сигналообразующих меток для определения патогенных микроорганизмов магнитных нанокомпозитов на основе наночастиц Fe_3O_4 и электроактивного полимерного покрытия позволит существенно сократить время, при этом сохранить в процедуре анализа магнитную сепарацию.

Целью работы являлась разработка методов получения и изучение полимерных нанокомпозитов, включающих наночастицы Fe_3O_4, полимерное покрытие, обеспечивающее высокоэффективную адсорбцию нанокомпозитов на клетках, а также служащее источником аналитического сигнала, и их взаимодействие с клетками. Для формирования полимерного слоя на поверхности синтезированных наночастиц Fe_3O_4 использовали:

1) методологию полимеризации в прямых микроэмульсиях;

2) методологию введения наночастиц в полимер в процессе полимеризации (in-situ).

В качестве мономеров использовали винилбензилхлорид (в случае полимеризации в прямых эмульсиях) и пиррол (в случае полимеризации in-situ). Средний диаметр нанокомпозитов составлял 15 нм и 180 нм соответственно. Была получена линейная зависимость тока окисления от различного содержания нанокомпозитов в водной суспензии (рис.1). Получена зависимость аналитического сигнала (тока) от времени образования конъюгата полимерных нанокомпозитов с клетками на примере E. coli.

Рис.1 *Зависимость величины анодного тока окисления от содержания нанокомпозитных частиц Fe_3O_4-полипиррол в суспензии.*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-12242-офи_м.

AbsN_237

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ТАНТАЛЕ

Мансурова Е.Р., Волченкова В.А., Григорович К.В.

Учреждение Российской Академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Москва, katrina_ssh@pochtamt.ru

Тантал и его сплавы нашли широкое применение из-за их выдающихся свойств. Высокая прочность и твердость сочетаются в них с отличными пластическими характеристиками. Чистый тантал хорошо поддается механической обработке, легко штампуется, перерабатывается в тончайшие листы (толщиной около 0,04 мм) и проволоку. Он отличается очень высокой температурой плавления (2996°С), уступая в этом лишь вольфраму и рению, а при умеренно высоких температурах исключительной химической стойкостью. Кроме плавиковой кислоты, на металлический тантал не действуют никакие другие кислоты, даже царская водка.

Присутствие следового количества примесей может неблагоприятно повлиять на свойства изделий из тантала. В настоящее время возникает необходимость определения в этом металле низких концентраций элементов-примесей вплоть до 10^{-6}%. Непосредственное количественное определение столь малых концентраций в большинстве случаев невозможно. Одним из путей повышения чувствительности определения примесей является химическое концентрирование и отделение матрицы. Однако, реактивы, используемые для связывания тантала в комплекс, могут внести дополнительные загрязнения.

Широкое распространение в последние десятилетия получил метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Основная проблема эмиссионного анализа заключается в учете влияния матрицы (основы), особенно спектральных помех, возникающих при вводе в плазму элементов, обладающих многолинейчатым спектром. Эта задача решается путем отделения элемента основы, что связано со значительными трудностями (каждая новая стадия анализа вносит дополнительные погрешности за счет увеличения величины контрольного опыта). Прямое количественное определение концентрации элементов ниже 10^{-3}% в сложных матрицах с использованием ИСП-АЭС в большинстве случаев является крайне сложным, так как этот метод недостаточно чувствителен и избирателен.

Для определения примесей в тантале была разработана методика переведения образцов в раствор и установлена среда (концентрация кислоты) для получения устойчивого раствора Ta. Были выбраны оптимальные аналитические длины волн и изучено влияние матричного состава проб на определение примесных элементов.

В результате была разработана методика ИСП-АЭС определения ряда примесей (Nb, Zr, Ti, W, Mo, Ni, Hf), позволяющая определять элементы в танталовой матрице от 10^{-3}% и выше с удовлетворительными метрологическими характеристиками ($Sr \leq 0.1$).

AbsN_379

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА С МЕДЛЕННОЙ РАЗВЕРТКОЙ ПОТЕНЦИАЛА В АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ С БОЛЬШОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Маркова И.В., Широкова В.И., Вишнякова А.Г.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, г. Москва,
shirokova@geokhi.ru

Во всех известных методиках потенциостатического кулонометрического определения золота в качестве растворов фоновых электролитов используются солянокислые растворы и проводится предварительное отделение серебра, если оно присутствует в образцах. Представляет интерес нахождение раствора фонового электролита для выбора условий кулонометрического определения золота в присутствии серебра без отделения последнего. Известно, что ионы Ag(I) образуют растворимые комплексные соединения в аммиачных растворах. Поэтому представляется перспективным изучение электрохимического поведения ионов Au(III) в аммиачных растворах в присутствии серебра для нахождения условий кулонометрического определения золота и серебра (миллиграммовых содержаний).

Из литературных данных по исследованию комплексных соединений ионов Au(III)в аммиачных растворах известны стандартные потенциалы для ряда систем в области положительных значений потенциала. В работе [1] для вольтамперометрического определения микрограммовых содержаний серебра на графитовых электродах использовали растворы фонового электролита, содержащие (0,2-1,0)М KNO_3 в аммонийном буфере.

Регистрировали потенциодинамические I,E-кривые для растворов Ag(I), Au(III), Au(III) и Ag(I) при совместном присутствии в растворах состава KNO_3+NH_4OH при различных значениях концентраций KNO_3 и NH_4OH. Найдено, что для потенциостатического кулонометрического определения золота в присутствии серебра в качестве раствора фонового электролита можно рекомендовать раствор состава 0,8М KNO_3 + 0,2М NH_4OH. Потенциодинамические I,E-кривые восстановления - окисления золота этого раствора приведены на рис.1. Потенциалы приведены относительно хлорид-серебряного электрода сравнения.

Рис.1 *Потенциодинамические I,E-кривые раствора фонового электролита 0,8М KNO_3+0,2М NH_4OH с добавкой 1 мг золота, v=5 мВ/с:*
1 - Au(III)->Au(0),
2- Au(0)->Au(III)

На рис.2 приведены потенциодинамические I,E-кривые восстановления-окисления золота в присутствии серебра. Проведено изучение зависимости потенциалов пиков тока и величин токов пиков электровосстановления от соотношения содержаний золота и серебра в растворе, pH раствора. На рис.3 приведена зависимость потенциалов пиков токов восстановления от pH для ионов Au(III) (кривая 1) и для ионов Ag(I) (кривая 2). Из рисунка видно, что в области pH раствора от 1.0 до 3,5 потенциалы пиков тока восстановления Au(III) и Ag(I) различаются больше чем на 500 мВ, что должно позволить проводить кулонометрическое определение Au(III) в присутствии Ag(I).

Рис.2 *Потенциодинамические I,E-кривые раствора фонового электролита 0,8М KNO_3+ 0,2М NH_4OH с добавкой 1 мг Au(III) и 0,15 мг Ag(I), v=5 мВ/с:*
1 - Au(III)->Au(0), Ag(I)-Ag(0), I,E-кривые сняты с остановкой развертки потенциала при E=0,45В,

2- Ag(0)->Ag(I)

Рис. 3 *Зависимость потенциалов пиков токов восстановления от pH:*

кривая 1- для Au(III)->Au(0),)

кривая 2 - для Ag(I)->Ag(0)

Сложный характер зависимости потенциалов пиков тока восстановления Au(III) (рис.3, кривая 1) свидетельствует об образовании комплексных соединений золота различного состава в зависимости от pH раствора. Это согласуется с литературными данными по состоянию ионов золота в растворах, содержащих аммиак. Экпериментальные данные показывают, что для определения Au(III) оптимальным является pH=2-3. Согласно литературным данным при pH от 5 и более Au(III) в растворе, содержащем NH_4OH, переходит в комплекс $[Au(NH_3)_4]^{3+}$, восстановление которого происходит при потенциалах восстановления серебра. Ag(I) при pH 2-3 находится в растворе предположительно в виде комплекса состава $[Ag(NH_3)_2]^{+}$, который достаточно устойчив и не мешает определению Au(III).

Таким образом фоновый раствор 0,8M KNO3+0,2M NH4OH можно использовать для определения Au(III) в присутствии Ag(I) при pH=2-3.

Литература

1. Гороховский В.М. Серебряные электроды в методах вольтамперометрии //Журн. аналит. химии. 2003. Т.58. №3. С.230-240.

AbsN_179

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ АНАЛИЗА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВРАЩАЮЩИХСЯ СПИРАЛЬНЫХ КОЛОНОК

Марютина Т.А[1,2].Соин Ал.В.[2], Мусина Н.С.[2]

[1]*Учреждение российской академии наук Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, ccc@geokhi.ru*

[2]*ООО «Объединенный центр исследований и разработок», Москва*

Предложено использование вращающихся спиральных колонок (ВСК) в качестве инструмента пробоподготовки для элементного анализа нефти и нефтепродуктов и для фракционирования нефти по её углеводородному составу.

Применение ВСК специальной конструкции (планетарной центрифуги) позволяет проводить выделение широкого ряда микроэлементов в неподвижную фазу (растворы минеральных кислот), удерживаемую в ВСК за счет поля массовых сил, возникающего при вращении колонки вокруг своей оси и одновременного её обращения вокруг центральной оси устройства, при прокачивании через колонку анализируемого образца нефти или нефтепродукта (подвижной фазы). Для оценки применимости ВСК в качестве инструмента

пробоподготовки для элементного анализа нефти была изучена кинетика экстракции микроэлементов из нефти и нефтепродуктов в растворы различных минеральных кислот, определены коэффициенты массопереноса микроэлементов, построены основные кинетические зависимости. Полученные данные позволили оптимизировать условия динамического экстрагирования неорганических микропримесей из нефти и нефтепродуктов в неподвижную фазу: подобрать концентрацию кислоты, оценить время эксперимента. Выявлены основные зависимости степени извлечения элементов из нефти от состава неподвижной (водной) фазы – концентрации и типа используемых кислот или их смесей. Проведен цикл работ по изучению удерживания в ВСК систем нефть/нефтепродукт – растворы кислот в зависимости от гидродинамических условий и конструкционных параметров планетарной центрифуги, а также от физико-химических свойств анализируемых образцов. Оценены граничные условия возможности применения ВСК для анализа нефти с различными физико-химическими свойствами, что позволяет предсказывать поведение исследуемых систем в ВСК по основным физико-химическим показателям анализируемых проб нефти и нефтепродуктов. Перспективность применения ВСК для выделения микроэлементов из нефти показана на примере сравнения результатов элементного анализа Тенгизской нефти и дизельного топлива, полученных при использовании различных вариантов пробоподготовки - ВСК, автоклавного разложения, озоления, разбавления органическим растворителем.

Следует отметить, что использование ВСК дает уникальную возможность концентрировать микроэлементы из нефти, что позволяет выделять ультрамикросодержания металлов (таких как Cd, Cu, W, Mo, Sn, Sb и РЗЭ) в водные растворы кислот, пригодные для последующего анализа методом МС-ИСП без дополнительной пробоподготовки. Изучены метрологические характеристики предложенного гибридного метода элементного анализа нефти, сочетающего в себе пробоподготовку нефти и нефтепродуктов в ВСК и последующее детектирование определяемых элементов методом МС-ИСП.

Впервые продемонстрирована принципиальная возможность использования ВСК для фракционирование нефти на узкие фракции в центробежном поле, возникающем при вращении колонки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №09-03-00757.

AbsN_352

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОБНАРУЖЕНИЯ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ СПЕКТРОМЕТРИИ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ

Мацаев В.Т., Буряков И.А., Пыхтеев О.Ю., Сорока Г.Г.

ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», г. Сосновый Бор, Ленинградской область,

macv@niti.ru

При выявлении лиц, имевших контакт с минно-взрывными устройствами, объектом поиска являются следовые количества взрывчатых веществ на пальцах рук. Основными трудностями при решении этой задачи являются: широкий диапазон масс следов взрывчатых веществ; наличие широкого перечня маскирующих веществ и веществ, вызывающих ложную тревогу; высокие требования к быстродействию, обусловленные необходимостью обследования большого количества людей.

В данной работе описано устройство обнаружения следов взрывчатых веществ в широком диапазоне масс, исследовано влияние различных сопутствующих анализу веществ, проведена оценка основных аналитических характеристик этого устройства.

AbsN_170

УМЕНЬШЕНИЕ «ЭФФЕКТА ПАМЯТИ» ПРИ ХРОМАТОМЕМБРАННОЙ ГАЗОВОЙ ЭКСТРАКЦИИ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Мельниченко А. Н., Москвин А. Л., Родинков О. В., Москвин Л. Н.
Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет

Новые методические возможности в области парофазного газохроматографического анализа открыла хроматомембранная газовая экстракция (ХМГЭ) [1]. Однако недостатком ХМГЭ на традиционных массообменных матрицах является так называемый «эффект памяти», который не позволяет без продолжительной предварительной очистки хроматомембранной ячейки проводить анализ проб с меньшими концентрациями аналитов. Цель настоящей работы – выявление причин, вызывающих «эффект памяти», и их устранение.

Установлено, что «эффект памяти» проявляется вследствие медленного массообмена в застойных зонах в местах неплотного контакта матрицы с ограничивающими ее мембранами, а также за счет конденсации паров жидкости на противоположной поверхности мембран, приводящей к абсорбции выделяемых аналитов из потока газовой фазы. Указанные недостатки преодолеваются в случае поликапиллярных матриц, состоящих из определённого количества прямых каналов-капилляров, по которым перемещается водная проба [2]. В отличие от хаотически расположенных каналов в традиционных хроматомембранных матрицах, обуславливающих наличие застойных зон, поликапиллярные матрицы не содержат подобных зон. В свою очередь, конденсация водяного пара на поверхности мембран может быть устранена благодаря применению не обычных пленочных, а предложенных нами блочных мембран, обеспечивающих плотный контакт с матрицей за счет их спекания при повышенных температурах.

Сочетание поликапиллярных матриц с блочными мембранами значительно уменьшает «эффект памяти» при осуществлении ХМГЭ. В качестве иллюстрации на рис.1 показана динамика изменения во времени относительной концентрации этилацетата в потоке газа-экстрагента после уменьшения его концентрации в потоке водной фазы с 10 мг/л до нуля для различных типов хромактомембранных матриц.

Авторы благодарят за поддержку РФФИ (грант 09-03-00011а).

Рис.1 *Динамика изменения во времени относительной концентрации этилацетата в потоке газа-экстрагента для различных типов хромактомембранных матриц.*

Литература
1. Moskvin L.N., Rodinkov O. V. // J. Chromatogr. A. 1996. V. 725. P. 351
2. Москвин Л.Н. и др. Заявка на изобретение №2008148049 «Устройство для осуществления массообмена между жидкой и газовой фазой». Пол. реш. от 18.01.2010.

AbsN_233

ПОВЕДЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССАХ ХИМПРОБОПОДГОТОВКИ И АНАЛИЗА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ РУДНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ (ОБЗОР)

Митькин В.Н.[1], Галицкий А.А.[1], Перевозчиков Л.Ф.[2]

[1]*Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск* mit@niic.nsc.ru

[2]*ООО "Центр экологического и техногенного мониторинга", Москва*

В настоящем обзоре обсуждаются опубликованные данные (более 200 работ), посвященные проблемам определения благородных металлов (БМ), особенно металлов платиновой группы (МПГ), в горных породах, содержащих углеродистое вещество (УВ), в том числе в рудах черносланцевой (ЧС) формации. Установлено, что основной нерешенной задачей этого специального раздела аналитической химии является отсутствие систематизированных достоверных данных о содержании и распределении БМ между вмещающей минеральной матрицей и компонентами УВ.

Целью НИР было изучение поведения БМ в известных процессах химпробоподготовки и анализа углеродсодержащих геологических материалов и установление характера их распределения между минеральными и УВ-содержащими компонентами вмещающих матриц. Из-за отсутствия надежных геостандартов на БМ в таких объектах применяли полный анализ всех фаз, образующихся при химпробоподготовке.

Проанализировано свыше 200 проб УВ-содержащих ЧС-руд из месторождений Наталка, Сухой Лог, Зун-Холба, Тургеневское, Котловское, образцы Тюльганских бурых углей, отходы переработки кимберлитовых руд и технологические материалы золотоизвлекательных фабрик (ЗИФ). Гомогенизацию и усреднение проб проводили с применением механоактивации, с получением тонких порошков (средний размер частиц 2-5 мкм). В качестве стандартов использовали СЛг-1 и СЧС-1, комплект СОГ-13, ГСО типа Ж-3, ВП-2, СО типа SARM-7, SARM-65, а также кандидат в стандартные образцы КСО-ЧС-П. Показано, что применение на этапе вскрытия УВ-содержащих проб утвержденных в ОСТах, НД, РД и МВИ пробирной плавки или обработки О-содержа-щими окислителями, включая обжиг в O_2, спекание с Na_2O_2 или с нитратами, всегда приводит к резкому снижению результатов или к отрицательным результатам по МПГ. Показано, что применение BrF_3 или $KBrF_4$ при пробоподготовке этих материалов гарантирует полноту разложения, отсутствие потерь и обеспечивает объективность аналитических данных по МПГ, которые на 1-2 порядка выше данных традиционных схем.

С привлечением комплексных схем исследования (в т.ч. с подведением 100% балансов по макроэлементам вмещающих матриц) выделены основные фракции УВ, экстрагирующиеся органическими растворителями разной полярности ($C_6H_5CH_3$, C_6H_6, i-PrOH, $CHCl_3$), фракции нерастворимого в органике УВ, а также битумоидные фракции пиролиза ЧС-руд в инертной среде, которые были изучены и охарактеризованы методами Фурье ИК и КР, элементного C,H,N,S – анализа, нейтронно-активационным и атомно-эмиссионным анализом с использованием двухструйного дугового плазматрона с МАЭС-регистрацией и методом ЭТА ААС. Показано, что все выделенные фракции и концентраты УВ являются металлоносными, причем содержание БМ в них зависит от типа ЧС-руд и достигает 2-3 кг/т Au и до 5-100 г/т суммы МПГ. Наибольшей емкостью по БМ, цветным, редким и рассеянным металлам, обладают нерастворимое в органике УВ (кероген) и концентраты, полученные при экстракции проб с $C_6H_5CH_3$ и C_6H_6.

Изучено поведение золота, серебра и МПГ при обжиге УВ-содержащих пород и технологических материалов ЗИФ в O_2, спекании с Na_2O_2 и пиролизе в инертной среде, с улавливанием продуктов газовой фазы распределения и показано, что при обжиге (или пиролизе) в газовую фазу переходит от 30 до 100 % суммы МПГ из ЧС-проб.

НИР выполняли при финансовой поддержке Интеграционного Проекта СО РАН № ИП-29 и спонсорской помощи ООО «ЦЭТМ».

AbsN_331

КОМПЛЕКСНАЯ СХЕМА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВЕННОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА УГЛЕРОД- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ БЛАГОРОДНОМЕТАЛЬНЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЗУН-ХОЛБА

Митькин В.Н.[1], Жмодик С.М.[2], Галицкий А.А.[1], Шубин Ю.В.[1], Цимбалист В.Г.[2], Заякина С.Б.[2], Меркулов В.Г.[3], Шавинский Б.М.[1], Шелудякова Л.А.[1]

[1]*Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск* mit@niic.nsc.ru

[2]*Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск*

[3]*НИИ ядерной физики при Томском политехническом университете, Томск*

Целью исследований являлась разработка комплексной схемы определения вещественного и фазового состава руд благородных металлов (БМ), содержащих углеродистое вещество (УВ), в черносланцевых (ЧС) кварц-пиритных рудах месторождения Зун-Холба и технологических продуктах их переработки на Самартинской ЗИФ. В качестве объектов исследований были выбраны пробы ЧС-руд Зун-Холбы - РЗХ-1, РХЗ-3, РЗХ-4, РЗХ-5 и технологические продукты их переработки на Самартинской ЗИФ – флото- и гравиоконцентраты (ФЗХ, ГЗХ-2), а также хвосты обогащения (ХО-ЗХ).

На первом этапе комплексной схемы проводили тщательную подготовку усредненных порошковых проб (размер частиц 1-2 мкм) с применением механоактивации, с контролем помола методом дисперсометрии, с последующим рентгенофазовым и функциональным анализом (методы Фурье ИК и КР), а также определением элементов макроосновы несколькими инструментальными методами – атомно-эмиссионным анализа на двухструйном дуговом плазматроне с МАЭС-регистрацией (ДДП МАЭС), нейтронно-активационного анализом (ИНАА) и элементным C,H,N,S–анализом. Показано, что руды Зун-Холбы представлены, в основном, смесью кварца, пирита и халькопирита, а в ГЗХ-2 концентрируется галенит. Во флотоконцентрате, кроме SiO_2 и FeS_2, присутствует гипс. В хвостах обогащения пирита почти нет, а присутствуют SiO_2, кальцит, хлорит-серпентин, доломит, а также фаза минерала $K(AlFeLi)(Si_3Al)O_{10}(OH)F$.

Вторым этапом комплексной схемы анализа таких C- и S-содержащих руд является химпробоподготовка, включающая процессы окислительного фторирования с $KBrF_4$, спекание с Na_2O_2+Na_2CO_3, а также обжига проб в O_2 ~600-700 ^oC с улавливанием газообразных продуктов, методы экстракционного или сорбционного концентрирования БМ из растворов и полным инструментальным анализом экстрактов методами ЭТА ААС и анализом нерастворимых остатков методом ДДП МАЭС или ИНАА. В качестве геостандартов использовали аттестованные образцы СЧС-1, СЛг-1, ХО-1, комплект СОГ-13, стандарты сульфидных руд Ж-3 и ВТ-2, а также SARM-7 и SARM-65.

Установлено, что спекание проб с Na_2O_2+Na_2CO_3 приводит к почти полной потере платиноидов в виде летучих соединений, что также происходит и при обжиге образцов в O_2. При фторировании проб потерь МПГ не зафиксировано.

Показано, что образцы руд Зун-Холбы и технологические материалы Самартинской ЗИФ содержат 3.5-1900 г/т Au, 3-324 г/т Ag, 1-3.6 г/т Pd, 0.1-2.4 г/т Pt, 0.01-0.55 г/т Rh и до 0.03 г/т Ir. Выявлены корреляции между содержанием S и БМ. Предполагается, что основными концентраторами МПГ в рудах Зун-Холбы, так же, как Au и Ag (Zhmodik et al., 1993; Гребенщикова, Рощектаев, Миронов, 1995, 2004), являются сульфиды (FeS_2, PbS, $FeCuS_2$, ZnS) и, в меньшей мере, кварц. УВ выступало основным концентратором МПГ, источником которых являлись океанические гидротермальные системы, в период формирования морских отложений. Последующие процессы метаморфических и метасоматических преобразований, особенно в деформационных зонах, привели к выделению золота в самородной форме преимущественно в виде частиц микро и наноразмерности. Предполагается, что МПГ хемосорбированы на поверхности УВ, а также могут иметь наноразмерную форму нахождения в рудах Зун-Холбы.

НИР выполняли при финансовой поддержке Интеграционного Проекта СО РАН № ИП-29

AbsN_330

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНОГО СОСТАВА И СОДЕРЖАНИЙ БЛАГОРОДНЫХ, РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ МЕТАЛЛОВ В БУРЫХ УГЛЯХ ТЮЛЬГАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Митькин В.Н.[1], Заякина С.Б.[2], Меркулов В.Г.[3], Галицкий А.А.[1], Шавинский Б.М.[1], Керженцева В.Е.[1], Жмодик С.М.[2], Фадеева В.П.[4], Перевозчиков Л.Ф.[5]

[1]*Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск* mit@niic.nsc.ru

[2]*НИИ ядерной физики при Томском политехническом университете, Томск*

[3]*Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск*

[4]*Новосибирский институт органической химии СО РАН*

[5]*ООО «Центр экологического и техногенного мониторинга», Москва*

В цикле недавних работ В.В. Середина (1995, 2002-2007) и А.П. Сорокина (2007) было показано, что бурые угли являются не только источниками таких редких металлов, как германий (напр., Павловское месторождение, Приморье), но также содержат значительные концентрации золота, серебра и металлов платиновой группы (МПГ) и могут рассматриваться как нетрадиционные источники благородных металлов (БМ).

Целью настоящей НИР являлась разработка комплексной схемы определения вещественного и фазового состава бурых углей крупнейшего в Южно-Уральском бассейне Тюльганского месторождения (ОАО “Оренбургуголь”, запасы -162.8 млн. тонн, по данным *www. orenburgugol.ru*), и их исследование на предмет металлоносности.

Для выполнения НИР была представлена укрупненная партия 10 кг бурого угля (образец БУ-ТМ), отобранного и усредненного из ряда точек разреза “Тюльганский”, которая была высушена, тщательно измельчена и усреднена методом механоактивации (установка ЦЗМ-ГС) до получения порошка с размером частиц 1-2 мкм, с последующей его характеризацией методами РФА, Фурье ИК и КР, а также C,H,N,S – анализом. Найдено ($\%_{мас.}$): C – 45.45±0.06 %, H - 4.10±0.15 %, N < 0.01 %, S - 1.71±0.15 %, зольность 9.65±1.37 %, свободная влага ~ 28-30%, O (по разности) -~7-9 %.

В минералогическом плане в состав БУ-ТМ входит рентгеноаморфное УВ (гало при 15-20°, Cu K_α), SiO_2 – кварц, $Na_{0.3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2{*}4H_2O$ – монтмориллонит, $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ – клинохризотил, а также $(K, Ca)_{0.8}Al_6(Si, Al)_8O_{20}(OH)_{10}{*}4H_2O$ – тосудит. Методом последовательной экстракции изопропиловым спиртом, бензолом, толуолом и хлороформом из БУ-ТМ выделены несколько экстрактов и концентратов органического вещества (ОВ), которые были изучены методами элементного C,H,N,S – анализа, Фурье ИК, а также методом ИНАА. Показано, что состав выделяемых из БУ-ТМ органических концентратов зависит от полярности растворителя, причем основой этих продуктов являются сложные эфиры, алифатические высшие углеводороды и спирты, поликонденсированные ароматические соединения и амины. Состав растворимых в органике компонентов БУ-ТМ может быть выражен общей формулой $C_{120\text{-}130}H_{100\text{-}110}O_{8\text{-}10}N$.

Найдено, что растворимое ОВ содержит Au, Ag и МПГ (Σ БМ ~2 г/т), элементы макроосновы - Fe, Ca, Mg, Al, K, Na (Σ~460-900 г/т), а также редкие и рассеянные элементы ((Σ~25-100 г/т). Нерастворимое в органике УВ содержит Au, Ag и МПГ (Σ БМ 2-3 г/т), а также редкие и рассеянные элементы (до 0.6 кг/т в сумме). Анализ золы сжигания БУ-ТМ в O_2 методами ИНАА и АЭСА(ДДП-МАЭС) показал наличие в ней промышленных содержаний Au (4-12 г/т), Ag (12-20 г/т), МПГ (~6 г/т), а также цветных редких и рассеянных элементов (V, РЗЭ, Ba, Sb, Cr, Co, Cs, Sc, Rb, Zn, Ta, Nb, Mn и др. ~6-8 кг/т). Показано, что основным концентратором БМ и металлов в бурых углях Тюльганского месторождения является нерастворимое в органике УВ.

Полученные данные подтверждают справедливость и общность концепции Г.М. Варшал о металлоносности углеродистого вещества (УВ) любых геологических материалов, реализуемой за счет хемосорбционного концентрирования металлов на УВ.

НИР выполняли при финансовой поддержке Интеграционного Проекта СО РАН № ИП-29 и ООО ЦЭТМ.

AbsN_329

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭКСПРЕССНОГО ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАТРИЧНОГО СОСТАВА УГЛЕРОД- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ РУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Митькин В.Н.[1], Заякина С.Б.[2],Меркулов В.Г.[3], Галицкий А.А.[1], Шавинский А.А.[1], Жмодик С.М.[2]

[1]*Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, mit@niic.nsc.ru*

[2]*Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск*

[3]*НИИ ядерной физики при Томском политехническом университете, Томск*

Определение матричного состава рудных материалов, содержащих углеродистое вещество (УВ), проводимое классическими методами «мокрой химии», часто связано с большими сложностями и трудозатратами, особенно при анализе черносланцевых (ЧС) пород. Трудности анализа увеличиваются, если, кроме УВ, в рудах содержится значительное количество сульфидов.

Целью НИР являлась проверка возможности создания комплексной экспрессной схемы оценки содержаний макроэлементов в С- и S-содержащих ЧС-рудах с применением сочетания инструментальных методов – нейтронно-активационного анализа (ИНАА), атомно-эмиссионного спектрального анализа на двухструйном дуговом плазматроне с МАЭС-регистрацией (АЭСА ДДП МАЭС) и элементного C,H,N,S – анализа.

В качестве объектов исследований были выбраны кварц-пиритовые руды ЧС-месторождения Зун-Холба - РЗХ-1, РХЗ-3, РЗХ-4, РЗХ-5 и технологические продукты их переработки на Самартинской ЗИФ – флото- и гравиоконцентраты ФЗХ, ГЗХ-2, а также хвосты обогащения. ХО-ЗХ, содержащие 0.5–7.38 $\%_{мас}$ С и 4 - 35 $\%_{мас.}$ S. Гомогенизацию и усреднение проб проводили с применением механоактивации на установке ЦЭМ-ГС. В качестве стандартов использовали аттестованные в ИГХ СО РАН образцы СЛг-1, СЧС-1 и комплект СОГ-28. Данные элементоопределений и материальных балансов матричных элементов представлены в таблице.

Шифр пробы	Найдено элементов макроосновы, $\%_{мас}$(n = 3, m_i = 0.2- 0.5 г)					
	Оксиды Si, Al, Ca, Na, K, Mg, Ti, P	Fe*, S_r~0.07	C, S_r~0.05	S, S_r~0.06	Сумма оксидов, Fe, C, S $\%_{мас}$ **	Невязка баланса, 100 % - Σ
РЗХ-1	48.8±3.2	35.5	5.30	17.1	106.7±5.7	+6.7±5.7
ГЗХ-2	50.5±3.3	18.5	0.54	22.5	92.1±5.8	–7.9±5.8
РЗХ-3	85.7±11.2	24.7	0.74	28.0	139.4±14.7	+39.4±14.7
РЗХ-4	62.8±15.3	34.9	0.48	43.3	141.5±20.4	+41.5±20.4
РЗХ-5	75.1±9.6	9.1	0.50	11.2	95.9±10.8	–5.9±10.8
ХО-ЗХ	73.5±7.1	3.5	2.69	3.7	83.4±7.9**	–16.6±7.9
ФЗХ	62.0±8.3	32.8	7.38	32.7	134.9±14.7	+34.9±14.7

*) Данные ИНАА; **) без учета влажности

Из данных по невязкам балансов элементоопределений следует, что в присутствии сульфидов создание комплексной схемы для экспрессных оценок содержаний матричных элементов (геохимической десятки) в С- и S-содержащих ЧС-рудах с применением сочетания инструментальных методов – ИНАА и ДДП МАЭС вполне возможно, но результаты суммы могут быть завышенными. Для более точного матричного анализа высокосульфидных образцов ЧС-руд необходим выбор более подходящего геостандарта с обязательной проверкой результатов методами “мокрой химии”.

НИР выполняли при финансовой поддержке Интеграционного Проекта СО РАН № ИП-29..

AbsN_40

ЦИКЛИЧЕСКОЕ ИНЖЕКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ С ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ В ПРОЦЕССЕ ПРОБООТБОРА

Михайлова[1] Е.А., Булатов[1] А.В., Шишов[1] А.Ю., Максютенко[2] А.А., Москвин[1] Л.Н.

[1]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,
mihailova_katya@inbox.ru
[2]ООО «ЭМИ», Санкт-Петербург

Одной из важнейших задач экологического мониторинга природных вод и химического контроля качества сбросных вод является определения в них содержания нефтепродуктов. Актуальность усовершенствования методик определения нефтепродуктов в водных средах вызвана их широким распространением в хозяйственной деятельности человека и их вредным воздействием на окружающую среду.

Известные подходы к автоматизации методик химического анализа на принципах проточно-инжекционного и последовательного инжекционного анализа неприемлемы для сложных многостадийных методик определения нефтепродуктов в воде. Новый метод проточного анализа – циклический инжекционный анализ позволяет подойти к решению общей проблемы автоматизации подобных сложных методик.

Цель работы – разработка автоматизированной методик определения нефтепродуктов в водных средах в варианте циклического инжекционного анализа.

Разработана циклическая инжекционная методика определения нефтепродуктов в водных средах с ИК-детектированием, предполагающая их предварительное выделение из пробы воды непосредственно в процессе пробоотбора путем ее фильтрации через экстракционно-хроматографическую колонку с четыреххлористым углеродом в качестве неподвижной фазы. Носителем неподвижной фазы служит пористый политетрафторэтилен. Методика обеспечивает нижнюю границу диапазона определяемых концентраций на уровне 20 мкг/л при объеме пробы 2 л и времени анализа 10 мин.

Авторы выражают благодарность РФФИ (Грант 10-03-00007-а)

AbsN_56

ПРИМЕНЕНИЕ АЛГОРИТМОВ ДЕКОМПОЗИЦИИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ В СМЕСЯХ СЛОЖНОГО СОСТАВА

Монахова Ю.Б., Муштакова С.П., Колесникова С.С.

Саратовский государственный университет, Институт Химии, г. Саратов,
yul-monakhova@mail.ru, mushtakovasp@info.sgu.ru

Предметом изучения аналитической химии практически всегда являются сложные многокомпонентные системы. Очень часто объектами анализа являются образцы, представляющие собой многокомпонентную смесь большого количества соединений, обладающих различными физическими и химическими свойствами. Кроме того, анализ осложняется присутствием мешающих компонентов (например, в случае объектов окружающей среды). До сих пор сложные и комплексные методы необходимы для эффективного решения данной проблемы и интерпретации получаемой информации.

Для решения задачи о «черной» смеси (случай, когда неизвестными оказываются как качественный, так и количественный состав объекта) предложено использовать алгоритмы анализа независимых компонент (self-modeling curve resolution, SMCR), которые представляют собой комплекс математических алгоритмов для «слепого» разделения спектров индивидуальных компонент и их относительных концентраций по имеющимся сигналам смесей.

Данное исследование посвящено апробации новых алгоритмов независимых компонент MILCA и SNICA для совместного определения веществ в модельных смесях и реальных объектах, а также их сравнению с общеизвестными методами автомодельного разделения кривых (SIMPLISMA, MCR-ALS, JADE, RADICAL, FastICA). Исследования проводились в УФ и видимом диапазоне, традиционно сложном для применения хемометрических подходов, также как и в других спектральных областях (ИК, КР спектры, флуоресценция). Выбор самих объектов обусловлен, с одной стороны, потребностями аналитической химии в быстрых и точных методиках определения приоритетных загрязнителей окружающей среды и биологически активных веществ, а, с другой, задачей проверки эффективности алгоритмов для анализа смесей с различными по природе и спектральным характеристикам (полуширина полос, степень их перекрывания, значения молярных коэффициентов поглощения и т.д.) соединений. Были выбраны: ароматические полициклические углеводороды (ПЦУ), изомеры и гомологи бензола, алифатические углеводороды (изооктан), являющиеся приоритетными загрязнителями окружающей среды. Другой группой соединений, часто являющихся объектами многокомпонентного анализа и представляющими определенную трудность при определении, явились витамины, аминокислоты и продукты их обмена, играющие значительную роль в пищевой и фармацевтической промышленности.

Установлено, что рассматриваемые алгоритмы могут быть использованы для многокомпонентного анализа смесей по различным типам спектроскопического сигнала без предварительного разделения. Погрешность определения компонентов не превышает 10 отн. %, идентификация проводится с высокой степенью вероятности (R>0,90). Кроме того, алгоритмы успешно апробированы для анализа реальных объектов (поливитаминные препараты, топлива, алкогольные напитки и др.). При этом главными преимуществами алгоритмов является высокая эффективность, точность, а также возможность идентификации и количественного определения соединений в смесях без использования образцов стандартного состава.

AbsN_95

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МОНОХРОМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ПОЛИХРОМАТИЧЕСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ ОБЪЕКТОВ.

Моногарова О.В., Осколок К.В.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, o_monogarova@mail.ru

Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) является одним из наиболее востребованных при неразрушающем определении элементного состава сложных многокомпонентных объектов. Вследствие ощутимой зависимости величины аналитического сигнала от свойств образца, количественный РФА обычно проводят с учётом матричных эффектов. Необходимые коэффициенты межэлементного влияния можно вычислить, принимая во внимание эффективность возбуждения флуоресценции всеми составляющими тормозного или смешанного спектра рентгеновской трубки в рамках полихроматической модели. Альтернативная модель основана на использовании виртуального монохроматического источника, возбуждающее действие которого эквивалентно действию всего неоднородного первичного излучения. Объём вычислений в рамках монохроматической модели ниже на 2-3 порядка, что делает её применение наиболее целесообразным в тех случаях, когда продолжительность пробоподготовки не превышает времени измерений и обработки полученных данных (экспрессный анализ в полевых условиях, поточный промышленный анализ и т.п.). Серьёзным недостатком монохроматического приближения является более высокая погрешность результатов количественного РФА. Кроме того, существующие алгоритмы могут быть использованы только при определении состава тонкоплёночных (менее 1 мкм) и насыщенных РФ-излучателей (два предельных случая) в отсутствие мешающих элементов.

Настоящая работа направлена на решение перечисленных выше проблем. Сформулированы новые принципы нахождения параметров виртуального монохроматического источника возбуждения рентгеновской флуоресценции и условия их применения при РФА с использованием образцов сравнения и способом фундаментальных параметров. В работе

изложены новые подходы к описанию возбуждения рентгеновской флуоресценции тормозным и смешанным излучением рентгеновской трубки в рамках монохроматической модели. Разработаны аналитические алгоритмы расчета параметров виртуального монохроматического источника для сложных многокомпонентных объектов различного состава и толщины. Предложен экспериментальный способ определения (уточнения) спектра испускания рентгеновской трубки последовательного коммерческого рентгенофлуоресцентного спектрометра с волновой дисперсией. Компьютерная реализация предложенных алгоритмов позволяет создать программный пакет для анализа, отличающийся более быстрой работой, меньшим объемом исполняемого кода и более низкой стоимостью. Предложенные алгоритмы расчета параметров виртуального монохроматического источника возбуждения рентгеновской флуоресценции использованы для определения элементного состава сложных многокомпонентных объектов разных классов при проведении количественного РФА по фундаментальному алгоритму Руссо [1]. Адекватность предложенных алгоритмов подтверждена при количественном РФА стандартных образцов высоколегированной стали, алюминиевых и ферросплавов, шлаков, а также железомарганцевых и железованадиевых рудных концентратов [2].

Литература

1. Rousseau R.M. // Spectrochim. Acta B. 2006. V. 61. P. 759-777.
2. Осколок К.В., Моногарова О.В. // Журн. аналит. химии. Т. 64. №6. 2009. С. 559-565.

AbsN_288

ОСОБЕННОСТИ ПОСТРОЕНИЯ ПРЕЦИЗИОННЫХ КУЛОНОМЕТРОВ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

Могилевский А.Н., Фабелинский Ю.И.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва, mogilevs@geokhi.ru

Кулонометрия при контролируемым потенциале является одним из самых точных методов аналитической химии. Для практической реализации потенциально высокой точности основные функциональные блоки современного прецизионного кулонометра должны быть построены с широким использованием цифровой техники и микропроцессорного управления.

Основные блоки кулонометра - электролитическая ячейка, потенциостат, задатчик потенциалов рабочего электрода, интегратор тока электролиза, устройство для электрической градуировки.

Электролитическая ячейка, помимо обычных электрохимических требований (исключение миграции ионов из рабочего отделения ячейки, потери за счет разбрызгивания при перемешивании, сорбция в отдельных частях ячейки), для обеспечения высокой точности анализа должна работать со сравнительно большими токами и зарядами (до 15-25 Кл). Применение микропроцессорного управления для изменения рабочего потенциала позволяет облегчить условия работы разделительной мембраны ячейки. Для повышения точности анализа ячейка должна включаться только по схеме «рабочий электрод соединен с общим проводом».

В отличие от выпускавшихся ранее потенциостатов, содержавших два задатчика потенциала рабочего электрода (потенциалы окисления и восстановления), теперь в кулонометрах целесообразно применять только один задатчик потенциала, выполненный на 14- или 16-ти разрядном цифроаналоговом преобразователе управляемом микропроцессором. Такое решение позволяет существенно (до 3 - 10 раз) снизить погрешность задания потенциала, связанную с температурным и временным дрейфом нуля источника потенциала. Кроме того, оно позволяет повысить точность самих потенциалов за счет программной коррекции величины потенциала микропроцессором.

Потенциостаты современных кулонометров выполняются полностью на микросхемах с очень высокими электрическими параметрами, обеспечивающими малую нагрузку электрода сравнения (входное сопротивление - до 1 ГОм) и достаточно большие выходные ток (до 2 А) и напряжение (до 50 В). Отметим также высокий коэффициент режекции синфазных помех

микросхемных усилителей (до 100 000), что повышает точность поддержания заданного потенциала.

Интегратор тока электролиза является важнейшим узлом прецизионного кулонометра. Его параметры (динамический диапазон, нелинейность, погрешность градуировки по физическим эталонам тока и времени) практически полностью определяют точность анализа. Конструкция интегратора должна учитывать необходимость его включения между выходом потенциостата и вспомогательным электродом электролитической ячейки и соединение рабочего электрода ячейки с общим проводом.

В сообщении также обсуждаются особенности программного обеспечения анализа и электрической градуировки кулонометра.

Аналитические испытания макета кулонометра, конструкция которого соответствует изложенным соображениям, показали, что погрешность определения больших содержаний отдельных элементов может составлять 0,05 – 0,06 %.

Работа выполнена в рамках программы № 8 Президиума РАН «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов».

AbsN_353

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОФИЛИРОВАНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА И ИДЕНТИФИКАЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИРОДНОГО И АНТРОПОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Морозов С.В., Черняк Е.И., Вялков А.И., Ткачева Н.И.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, moroz@nioch.nsc.ru

Предложен подход для анализа и идентификации низкомолекулярных органических веществ природного и антропогенного происхождения на основе анализа высокоинформативных хроматографических профилей (″отпечатков пальцев″, ″fingerprint″) и спектральных характеристик, которые могут быть использованы для распознавания ″химического образа″ сложных систем, идентификации и прогнозирования свойств изучаемых объектов.

Приведены данные по использованию подхода для качественного и количественного анализа стойких органических загрязнителей (хлорорганических пестицидов, полициклических ароматических углеводородов, алифатических углеводородов и фенолов) в объектах окружающей среды Сибири и Монголии. Результаты исследований показали высокую эффективность использования полученных данных для региональных экогеохимических и эколого-гигиенических оценок состояния природной среды и эффективного выявления зон усиления и ослабления антропогенного воздействия на природную среду.

Для большой группы природных биологически активных соединений, принадлежащих к группам флавоноидов, антоцианов, лигнанов, гидроксикоричных кислот, катехинов, стеринов, флаволигнанов, капсаициноидов, жирных кислот, терпеноидов, моносахаридов, витаминов современными методами хромато-масс-спектрометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным и масс-селективным детектированием в стандартизованных условиях получены идентификационные хроматографические профили.

Рассмотрены возможности подхода для анализа биологически активных веществ растительного и животного происхождения, разработки препаратов для сельского хозяйства, медицины, пищевой и косметической промышленности и изучения живых систем.

AbsN_247

ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ ДОСТОВЕРНОСТИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДНК МЕТОДОМ ПЦР В РЕАЛЬНОМ МАСШТАБЕ ВРЕМЕНИ

Мосина А.Г. *, Чувилин А.Н., Смирнов И.П., Позмогова Г.Е.
НИИ физико-химической медицины,
**МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва,* AlenaGMosina@yandex.ru

Метод полимеразной цепной реакции в реальном масштабе времени (РВ-ПЦР) позволяет провести анализ содержания определенной последовательности ДНК. Он широко используется в различных молекулярно-биологических и медицинских исследованиях, например, в генодиагностике. РВ-ПЦР подразумевает, в частности, использование синтетического олигонуклеотида–зонда. Зонд избирателен к определённому участку целевой ДНК и снабжен одновременно флуоресцентной меткой и гасителем флуоресценции так, что в свободном состоянии и в комплексе с ДНК его флуоресценция погашена. В процессе ПЦР происходит расщепление зонда, а регистрируемый сигнал флуоресценции возрастает в зависимости от исходного содержания мишени. Использование различных флуорофоров позволяет в условиях одного опыта провести количественный анализ содержания различных ДНК, например, нескольких патогенов. Чувствительность и достоверность РВ-ПЦР во многом определяется надежностью работы зондов, химическое поведение которых не достаточно подробно изучено и может приводить к ложноположительным результатам анализа.

Нами было показано, что многие препараты зондов, несущих популярную гексахлорфлуоресцеиновую (HEX) метку содержат 10-30 % примеси, обладающие искаженными флуоресцентными свойствами. Найдены условия ее образования, описана структура и свойства таких производных. Оказалось, что в структуре HEX гетероциклический кислород замещается в процессе аммонолиза на азот с образованием акридинового производного. В результате исследований найдены условия, снижающие до долей процента содержание примеси непосредственно уже в процессе получения зонда. Это особенно важно, поскольку далеко не для всех HEX-меченных олигонуклеотидов удаётся подобрать условия успешной ВЭЖХ-очистки.

В результате выход таких зондов существенно возрастает, они гарантированно не содержат производных акридина и адекватно работают в процессах РВ-ПЦР.

Нами также раскрыта природа ложноположительных результатов некоторых ПЦР-анализов, предусматривающих использование гасителей азабензольного ряда (BHQ1 и BHQ2). Методами ВЭЖХ и MALDI TOF масс-спектрометрии мы установили, что стабилизирующие добавки тиолов, содержащиеся в растворах некоторых ферментов, способны разрушать молекулы гасителей с высвобождением нитроанилина. В результате происходит усиление флуоресцентного сигнала, что интерпретируется, как положительный результат. Скорость превращения BHQ2 зависит от природы и концентрации тиола. В составе зонда можно использовать химически более устойчивый гаситель, но в любом случае требуется подбирать условия анализа с учетом этого фактора.

Таким образом, понимание химизма процессов, происходящих в ходе ПЦР и при получении РВ-ПЦР-зондов, повышает достоверность и точность определения ДНК.

Предложенные подходы к оптимизации способов получения зондов успешно использовались при создании и в производстве новых наборов для определения широкого круга патогенов (Bacteroides spp., Chlamydia trachomatis, CMV, Epstein-Barr virus , Gardnerella vaginalis, HSV 1, HSV 2, Lactobacillus spp., Mobiluncus curtissi, Mycoplasma genitalium, Mycoplasma hominis и др.). Проведение подобных исследований особенно актуально в связи с постоянной потребностью в расширении арсенала диагностических методов с жесткими критериями надежности.

AbsN_144

ГДЕ ГРАНИЦЫ УЗКОЙ СПЕЦИАЛИЗАЦИИ НА РАЗНЫХ УРОВНЯХ ПОДГОТОВКИ ХИМИКОВ-АНАЛИТИКОВ?

Л.Н. Москвин

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,
MoskvinLN@yandex.ru

Переход к двухступенчатой схеме подготовки специалистов заставляет задуматься о возможности выделения узких специализаций в рамках аналитической химии. Подобные узкие специализации существовали в классических университетах и в рамках программ подготовки специалистов, но они не находили отражения в дипломах выпускников университетов. Последние имели обезличенную специальность – химик, отсутствовало разграничение даже по основополагающим разделам химии, не говоря уже об отдельных направлениях в рамках каждого из разделов.

Магистратура открыла возможность узкой специализации по отдельным направлениям изучаемых дисциплин. Достаточно на университетском уровне утвердить соответствующие магистерские программы. На первый взгляд кажется заманчивым готовить специалистов, подготовленных к работе в определённых сферах научной и производственной деятельности. Но это только на первый взгляд. Во-первых, при выборе таких специализаций практически невозможно угадать потребности институтов, аналитических служб и производственных предприятий, заинтересованных в трудоустройстве наших выпускников. Во-вторых, это укрепляет исторически сложившиеся иждивенческие настроения в организациях всех направлений деятельности и всех форм собственности, привыкших получать готовых специалистов, не вкладывая ни копейки в их подготовку. Есть и другие факторы, такие как ограниченность числа узких специализаций исторически исторически сложившимися направлениями научной деятельности выпускающих кафедр.

Поэтому в сложившейся ситуации представляется более логичным по-прежнему готовить аналитиков широкого профиля, оставляя возможность их специализированной переподготовки, а также доподготовки на коммерческой основе по заказам конкретных организаций. Кроме того, можно вспомнить о практике «целевой» аспирантуры, введя вместо неё или в дополнение к ней «целевую» магистратуру.

AbsN_94

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ В СОРБЦИОННЫХ МЕТОДАХ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Захарченко Е.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г.Москва,
polyorgs@mail.ru

Углеродные нанотрубки представляют собой перспективный наноструктурный материал, обладающий рядом ценных физико-химических свойств, обеспечивающих возможность широкого применения для решения ряда важных научных и прикладных задач, в том числе в аналитической химии. В качестве сорбционных материалов углеродные трубки применяют в газовой и жидкостной хроматографии, твердофазной экстракции органических соединений. Высокая сорбционная активность, хорошие кинетические свойства, химическая и термическая устойчивость обусловливают большие возможности применения углеродных нанотрубок также для концентрирования микроэлементов. Особенности наноструктуры и поверхности, способность к различным взаимодействиям (гидрофобным, диполь-дипольным, π-π взаимодействиям, образованию водородных и других связей) обеспечивают возможность получения модифицированных форм углеродных нанотрубок, обладающих избирательностью и улучшенными сорбционными свойствами.

В докладе приведены литературные данные по использованию углеродных нанотрубок для концентрирования микроэлементов из водных растворов. Рассмотрены особенности одностенных и многостенных углеродных нанотрубок и их сорбционные свойства в зависимости от способов предварительной подготовки. Приведены примеры использования углеродных нанотрубок при определении тяжелых, редкоземельных и других микроэлементов различными инструментальными методами.

Приведены экспериментальные данные по использованию многостенных углеродных нанотрубок «Таунит»® (Россия) в качестве сорбционного материала для извлечения элементов из водных растворов. Показана возможность получения твердофазных экстрагентов закреплением на поверхности «Таунита» различных лигандов и ионных жидкостей. На примере концентрирования благородных металлов и некоторых радионуклидов показано, что сорбционные материалы на основе углеродных нанотрубок «Таунит» обладают высокой эффективностью и избирательностью извлечения, характеризуются хорошими кинетическими свойствами и могут быть использованы для концентрирования микроэлементов из растворов сложного состава.

Работа поддержана грантом РФФИ № 08-03-00766.

Литература

1. Ткачев *А.Г.* Углеродный наноматериал «Таунит» – структура, свойства, производство и применение // Перспективные материалы. **2007**. № 3. С. 5.
2. Мясоедова Г.В., Молочникова Н.П., Ткачев А.Г., Туголуков Е.Н., Мищенко С.В., Мясоедов Б.Ф. Сорбционное концентрирование радионуклидов углеродным наноструктурным материалом «Таунит» // Радиохимия. **2009**. Т. 51. № 2. С. 138.
3. Моходоева О.Б., Молочникова Н.П., Мясоедова Г.В., Мищенко С.В. Сорбционное концентрирование микроэлементов наноуглеродным материалом «Таунит» // Всероссийская конференция «Аналитика России 2009», Краснодар, 27 сентября – 1 октября, **2009.** Тез. докл. С. 190.

AbsN_364

ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА ЛАБОРАТОРНО-АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В СФЕРЕ НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЯ

Мошкова М.В., Кордюков С.В., Рогожин А.А., Салангина Е.А.
ФГУП «ВИМС», г. Москва, ncam_vims@mail.ru

1. Лабораторно-аналитические исследования в сфере недропользования имеют ряд специфических особенностей:

- огромное разнообразие объектов анализа;
- массовость количественных определений (анализируются десятки тысяч проб);
- большой круг определяемых компонентов, практически все элементы таблицы Менделеева и десятки тысяч минералов;
- широкие диапазоны определяемых содержаний от $n\times10^{-8}$ масс.% до $n\times10$ масс.%;
- жесткие требования к сопоставимости результатов и к незначимости систематической погрешности анализа;
- необходимость обеспечения представительности пробы массой от десятков миллиграмм до десятков килограмм.

Эти особенности предопределили необходимость создания строгой и стройной Системы управления качеством аналитических работ (УКАР). Основы отраслевой Системы УКАР были заложены академиком И.П. Алимариным и профессором В.Г. Сочевановым. Система была создана в отрасли в 60-е гг. прошлого века Научным Советом по аналитическим методам (НСАМ) при ВИМС.

2. Система управления качеством аналитических работ УКАР включает в себя нормативные документы, методики анализа и стандартные образцы. Система охватывает все этапы проведения лабораторно-аналитических исследований: от отбора проб до контроля качества выполнения анализа.

3. Нормативные документы Системы УКАР охватывают требования к:

- нормам погрешности (ОСТ 41-08-212-04, ОСТ 41-08-270-03, и МУ №36);
- разработке и аттестации методик анализа (ОСТ 41-08-205-04, ОСТ 41-08-266-04);
- разработке и аттестации стандартных образцов (ОСТ 41-08-267-02, ОСТ 41-08-268-04, ОСТ 41-08-269-04);
- проведению всех видов контроля качества результатов анализа (ОСТ 41-08-214-04, ОСТ 41-08-265-04, ОСТ 41-08-272-04, РД "Организация и проведение сравнительных испытаний в лабораторной службе МПР России", МУ №37);
- обращению с объектами аналитических работ (ОСТ 41-08-249-85).

Система УКАР дополняет требования национальных стандартов ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025, ГОСТ Р 8.563, ГОСТ 8.315 применительно к лабораторно-аналитическим исследованиям минерального сырья.

4. Банк методик анализа включает 507 отраслевых методик химического анализа минерального сырья (методики НСАМ). Разрабатываются новые методики для современных методов анализа, таких как масс-спектральный и атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой, а также для новых объектов анализа - океанических руд. Актуализирована значительная часть ранее разработанных методик. Ведется отраслевой реестр методик НСАМ.

5. База стандартных образцов элементного и фазового состава минерального сырья включает в себя более 400 типов образцов, а также минералогические коллекции. Ведется отраслевой реестр стандартных образцов.

6. Система УКАР является важным инструментом обеспечения качества лабораторных исследований в сфере недропользования. Для непрерывного совершенствования и развития Системы УКАР ФГУП «ВИМС» выполняет большой комплекс научно-методических, экспертных, контролирующих и организационно-технических мероприятий

AbsN_241

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ВНУТРИПОЛОСТНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ВВЕДЕНИЯ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ РАКА МОЧЕВОГО ПУЗЫРЯ И ПРЕДСТАТЕЛЬНОЙ ЖЕЛЕЗЫ

Мурашко Е.А.[1],Карцова А. А.[1], Сидорова А.А.[2]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет,* murashko_e@mail.ru

[2]*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, ЦКП «Аналитическая спектрометрия»*

Контроль лекарственной терапии и разработка новых и более эффективных методов доставки лекарств представляет собой важную задачу для медицины и клинической биохимии. В настоящее время при лечении онкологических заболеваний мочевого пузыря и предстательной железы используют внутриполостной лекарственный электрофорез. Такой способ введения лекарства обеспечивает локальное действие и снижение общего уровня токсичности.

В работе исследованы возможности электрофоретической доставки митомицина С и винбластина в ткань мочевого пузыря и предстательной железы. На созданном нами модельном стенде (Рис.1) проведена серия специальных экспериментов, позволяющая выявить степень проникновения лекарственных препаратов в ткань под действием электрического поля (ВЛЭ) и сравнить полученные результаты ВЛЭ с процессом пассивной диффузии (ПД).

Для получения количественных данных разработаны методики определения митомицина С и винбластина в режиме ОФ ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием в биологических объектах (ткань мочевого пузыря и предстательной железы, плазма крови). Процедура пробоподготовки образцов ткани мочевого пузыря и предстательной

железы включала в себя гомогенизацию в ультразвуковой ванне в течение 10 минут, центрифугирование и ТФЭ на патронах *Supelco DSC*-18.

Сила тока в ходе экспериментов ВЛЭ варьировалась в диапазоне 5 – 10 мА. Скорость диффузии, а, следовательно, и степень проникновения препаратов в ткань, растет пропорционально силе тока. Выбрано значение величины тока 10 мА, что допустимо для применения электрофореза на человеке и отвечает наибольшему проникновению (40% через 20 мин) лекарственного препарата, в то время как при использовании процесса пассивной диффузии в течение часа проникает не более 5 % лекарства.

Использование пенетрантов – веществ, увеличивающих проницаемость ткани, позволило повысить эффективность внутриполостного электрофореза. Наилучшие результаты были получены при обработке образца ткани раствором диметилсульфоксида (ДМСО). Уже через 10 мин степень проникновения составила 60%.

Рис.1 *Схема установки для лекарственного электрофореза.*

Работа проводится совместно с кафедрой урологии Военно-Медицинской Академии им. С.М. Кирова

Литература

1. A. Giannantoni, S. M. Di Stasy, M. B. Chancellor, E. Costantini, M. Porena, New frontiers in intravercial therapies and drug delivery. European Urology,2006 . V.50. P. 1183-1193.
2. А.А. Сидорова, Л.А. Карцова, А.В. Григорьев, В.В. Протощак, Е.А. Мурашко Определение митомицина С в тканях мочевого пузыря методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Журнал аналит. химии, 2010, № 8.

AbsN_268

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И РАССЕЯНИЯ ДЛЯ ДИСТАНЦИОННОЙ ДИАГНОСТИКИ ОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИОДНЫХ ЛАЗЕРОВ БЛИЖНЕГО ИК-ДИАПАЗОНА

Ш.Ш.Набиев[1], Д.А.Болясов[2]

[1]*РНЦ "Курчатовский институт", г. Москва*

[2]*ВА РХБЗ им. Маршала Советского Союза С.К.Тимошенко, г. Кострома*

Развитие методов и средств дистанционной диагностики в последние годы во многом обусловлено существующими угрозами использования террористическими организациями отравляющих веществ (ОВ) в различных местах концентрации населения. В группу наиболее опасных ОВ, представляющих собой высокотоксичные фосфорсодержащие ОВ (ФОВ), входят зарин, зоман, табун, V-газы [1]. В боевых состояниях (пар, аэрозоль, капли) ФОВ способны распространяться по ветру на большие расстояния, проникать в помещения и длительное время сохранять свои поражающие свойства.

В данной работе обоснован способ дистанционной индикации паров и аэрозолей ФОВ на основе метода дифференциального поглощения и рассеяния (ДПР) в области составных частот и обертонов валентных С-Н колебаний с использованием диодных лазеров (ДЛ) ближнего ИК-диапазона.

Изучены основные параметры спектров поглощения моделей наиболее опасных бинарных ФОВ (изопропиловый, пинаколиновый спирты, триэтиламин и др.), определены сечения поглощения и обоснован аналитический интервал частот (с учетом пропускания атмосферы) для эффективной дистанционной индикации объектов обнаружения и контроля окружающей среды методом ДПР с помощью перестраиваемых ДЛ.

Определение аналитических возможностей метода ДПР по дистанционной индикации паров и аэрозолей ФОВ, в частности V-газов, предполагает наличие информации по спектроскопическим характеристикам их паров, оптическим постоянным и спектральным зависимостям обратного рассеяния аэрозолей V-газов и мешающих примесей в исследуемом диапазоне. Для ближней ИК области спектра, в частности, диапазона обертонов и составных СН-колебаний (λ=0,8-2,5 мкм), такие данные отсутствуют. Поэтому нами были выполнены расчеты действительной и мнимой частей комплексного показателя преломления V-газов, их моделей и мешающих примесей и спектрального хода факторов эффективности обратного аэрозольного рассеяния указанных веществ. Разработаны алгоритмы, программы и проведены расчеты по теории Ми спектрального хода фактора эффективности обратного рассеяния полидисперсных аэрозолей V–газов и их моделей (триизобутилфосфата и др.), мешающих примесей (воды, турбинного масла, глицерина и др.) в приближении сферичного изотропного аэрозоля.

Рассчитаны возможные дальности дистанционного обнаружения аэрозолей V–газов (при боевой плотности потока 100 мг/м^2) методом ДПР в ближнем ИК-диапазоне лидаром на основе ДЛ ($E_{имп}$=500 мкДж, $t_{имп}$=30 нс) и различных типов приемников: Ge (300 К, $D^*=1\odot10^{12}$ см$\odot$Гц$^{1/2}\odot$Вт$^{-1}$, a·b=0,01 см^2; Δf=5 МГц для $\lambda_{раб2}$=1,691мкм); лавинный фотодиод ($D^*=1\odot10^{17}$ см$\odot$Гц$^{1/2}\odot$Вт$^{-1}$, a·b=0,01 см^2; Δf=500 МГц для $\lambda_{раб1}$=0,911 мкм) и приемного телескопа с апертурой 0,1 м^2, составившие 2,6-4,5 км, 5-10 км, соответственно, при метеорологической дальности видимости 3-10 км за один лазерный импульс с вероятностями обнаружения $P_{обн}$=0,95.

Литература

1. В.Н.Александров, В.И.Емельянов. Отравляющие вещества. // М.: Военное издательство. 271 с.

AbsN_106

КОМПАКТНЫЕ СПИРАЛЬНЫЕ ПОЛИКАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ

Науменко[1] И.И., Ефименко[2] А.П., Соболева[2] В.К.

1Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, 2ООО «Мультихром», г. Новосибирск, root@multichrom.nsk.ru

Портативные газоанализаторы с поликапиллярной колонкой (ПКК) в качестве селектирующего элемента предназначены для решения различных аналитических задач: поиска и идентификации опасных объектов, определения загрязнений воздуха, воды и почвы, в медицинской практике и производстве. Используемые в их составе прямые ПКК длиной около 20 см обеспечивают высокую чувствительность и экспрессность анализа, однако для ряда задач их эффективность ($2\div3\times10^3$ теоретических тарелок (т.т.)) недостаточна. Существующие спиральные ПКК (диаметр спирали 120 мм) длиной до 1 м имеют эффективность $12\div15\times10^3$ т.т., но хрупкость и относительно большие габаритные размеры затрудняют их интеграцию в подобные устройства. Целью работы являлось изучение возможности изготовления компактных спиральных ПКК.

Теоретические оценки предсказывают возможность получения колонок меньшего диаметра с сохранением эффективности путем сворачивания прямых многоканальных трубок в спираль с обязательным дополнительным скручиванием трубок вдоль оси симметрии и последующим коррелированным нанесением пленок неподвижных фаз по технологии, используемой при производстве обычных спиральных ПКК. Изготовленные нами экспериментальные спиральные ПКК с диаметром спирали около 80 мм с неподвижными фазами OV-1 и OV-5 имели хроматографические характеристики, близкие к параметрам спиральных ПКК большего диаметра.

Для защиты от механических повреждений и удобства эксплуатации колонок малого диаметра была разработана специализированная кассета (см. рисунок 1). Конструкция кассеты позволяет монтировать датчик температуры и нагреватель пленочного типа непосредственно на корпусе кассеты, что облегчает использование компактных спиральных ПКК в составе портативных приборов при работе в изотермическом режиме.

Рис.1 *Фотография обычной и компактной (на переднем плане) спиральных поликапиллярных колонок в кассетах.*

AbsN_184

КОМПЛЕКСЫ ИОНОВ 3-D ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С 3-АМИНОПРОПИОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В РАСТВОРАХ И НА ПОВЕРХНОСТИ КОВАЛЕНТНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ

Неудачина Л.К.

Уральский государственный университет, Екатеринбург, Ludmila.Neudachina@usu.ru

Современные исследования в области аналитической химии координационных соединений связаны с поиском способов модифицирования известных хелатообразующих реагентов с целью улучшения их свойств. Синтез новых реагентов целесообразен, если удается достичь существенного улучшения аналитически значимого свойства полученных комплексов, например, селективности процесса комплексообразования.

Нами введен в аналитическую практику новый класс высокоселективных к ионам меди(II) комплексонов – N-арил-3-аминопропионовые кислоты (ААПК) и их производные, которые могут с успехом применяться при решении различных задач в спектрофотометрическом [1] и люминесцентном [2] методах анализа. Изучены свойства и структура более 15 представителей этого класса реагентов и их комплексов. На основании данных рентгеноструктурного анализа проведено сравнение структуры реагентов и их комплексонатов с 3-d переходными металлами.

Для создания селективных органических реагентов [3] необходимо синтезировать жесткие полидентатные лиганды, обладающие структурными особенностями, отвечающими принципу минимального удовлетворения геометрических и координационных требований иона металла при возможно полном неудовлетворении требований всех остальных. Предпочтителен синтез асимметричных органических реагентов для искажения координационных полиэдров и образующих с центральным ионом комплексы 1:1. Этим принципам в целом удовлетворяют исследованные нами ААПК, поскольку большинство из них – тридентатные лиганды, что согласуется с принципом минимального удовлетворения координационных возможностей иона металла. Этот принцип, по сути, является одним из вариантов дифференцирования свойства ряда химических соединений путем его ослабления. В ААПК это достигается введением ароматического ядра и заменой ацетатных групп на пропионатные. Известно, что оба эти фактора уменьшают устойчивость комплексных соединений с ионами металлов. Совокупность вышеперечисленных факторов приводит к высокой селективности ААПК, что существенно отличает их от традиционных комплексонов.

Путем ковалентной иммобилизации на полимерных органических и полисилоксановых матрицах получено более 10 сорбентов, модифицированных фрагментами ААПК. Установлено, что свойства сорбентов хорошо коррелируют со свойствами реагентов-мономерных аналогов. Наиболее селективными к ионам меди оказались сорбенты, в составе которых сохранено сопряженное с иминодипропионатным фрагментом бензольное кольцо. Оценено сродство ионов переходных металлов к поверхности сорбента и устойчивость комплексов, сформированы ряды селективности.

НИР выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы (ГК № П278 от 23.07.2009 г)

Литература

1. Неудачина Л.К., Осинцева Е.В., Скорик Ю.А., Вшивков А.А.// Журн. аналит. химии. 2005.Т.60. №3. С.271-277.
2. Печищева Н.В., Осинцева Е.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Леонтьев Л.И., Шуняев К.Ю., Вшивков А.А. //Доклады Академии наук. 2006. Т. 408. № 2. С. 199-203.
3. Котов А.В. // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43, № 5. С. 937-951.

AbsN_185

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОВАЛЕНТНО ИММОБИЛИЗОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСИЛОКСАНОВ И СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

Неудачина Л.К., Лакиза Н.В., Баранова Н.В., Засухин А.С., Редькина Т.А.

Уральский государственный университет, Екатеринбург, Ludmila.Neudachina@usu.ru

Сорбционно-спектроскопические методы определения следовых количеств ионов тяжелых металлов применяются в тех случаях, когда необходимо сочетать умеренные цены на применяемое оборудование с низкими пределами определения аналитов. Наиболее распространенными можно считать материалы, модифицированные иминодиацетатными группами. Данная работа посвящена обобщению закономерностей, определяющих сорбционные свойства ковалентно иммобилизованных иминодипропионатными группами материалов на основе аминопропилполисилоксанов и сополимеров стирола и дивинилбензола (ДВБ). В качестве примера в таблице 1 приведены условия извлечения ионов меди(II), кобальта(II) и никеля(II), однако кроме них изучена сорбция кадмия(II), цинка(II), свинца(II).

Модифицирование полисилоксановой матрицы другими оксидами смещает оптимальные интервалы pH в более щелочную область по сравнению с исходным полисилоксаном. При введении одинаковых функциональных групп природа матрицы практически не влияет на сорбционные свойства. Для выделения индивидуальных ионов необходимо точное регулирование кислотности. Наибольшей дифференциации свойств можно достичь, изменяя способ соединения функциональных групп с матрицей (сорбенты 6-8). Наибольшая емкость по ионам меди(II) достигается при введении 2-х донорных атомов азота (сорбент 5), либо при использовании линейной полимерной матрицы (сорбент 8).

НИР выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы (ГК № П278 от 23.07.2009 г.; № П1361 от 02.09.2009; № П749 от 12.08.2009 г.)

Таблица 1 Характеристические свойства используемых сорбентов

п/п	Матрица	Закрепленная функциональная группа	Интервал pH сорбции из аммиачно-ацетатного буфера//COE_{Me2+},ммоль/г
	Полисилоксан	$-N<^{CH_2CH_2COOH}_{CH_2CH_2COOH}$	Cu(II) – 5,5-6,0//0,65; Ni(II) – 6,5-7,0//0,43; Co(II) – 6,5-7,0//0,28
	Полиалюмо-силоксан	$-N<^{CH_2CH_2COOH}_{CH_2CH_2COOH}$	Cu(II) – 7,0-8,0//0,50; Ni(II) – 7,0-8,0//0,34; Co(II) – 8,0//0,39
	Полицирконо-силоксан	$-N<^{CH_2CH_2COOH}_{CH_2CH_2COOH}$	Cu(II) – 6,5-7,5//0,45; Ni(II) – 7,0-8,0//0,26; Co(II) – 8,0//0,37
	Полititано-силоксан	$-N<^{CH_2CH_2COOH}_{CH_2CH_2COOH}$	Cu(II) – 7,0-8,0//1,57; Ni(II) – 7,5-8,0//0,96; Co(II) – 7,5-8,0//0,69
	Полисилоксан	$-NH-(CH_2)_2-C_5H_4N$	Cu(II) – 6,5-7,5//2,04; Ni(II) – 5,0-7,5//1,76; Co(II) – 5,0-8,0//1,47
	Полистирол	$-C_6H_4-N<^{(CH_2)_2COOH}_{(CH_2)_2COOH}$	Cu(II) – 6,5-7,5//1,7; Ni(II) – 5,0-7,5//1,36; Co(II) – 5,0-8,0//1,22
	Сополимер стирол+ДВБ	$-C_6H_4-CH_2-N<^{(CH_2)_2COOH}_{(CH_2)_2COOH}$	Сорбируется только Cu(II) при pH 5,5 – 7.5//0,08
	Полиаллил-амин	$-N<^{CH_2CH_2COOH}_{CH_2CH_2COOH}$	Для всех ионов опт. интервал 6,5-7,5 Cu(II)//3,4; Ni(II)//1,22; Co(II)//1,22

AbsN_30

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АРОМАТИЧЕСКИХ КУРИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

Нехорошев С.В., Нехорошев В.П., Ремизова М.Н., Нехорошева А.В.

Сургутский государственный университет Ханты-Мансийского автономного округа-Югры, г. Сургут, Россия, nvp.atact@mail.ru

С начала 2010 года на территории России к наркотическим средствам присоединилась большая группа «неклассических» каннабиноидов, входящих в состав ароматических курительных смесей под общим названием «Spice» и вызывающих наркотическое опьянение у их потребителей. При этом возникла необходимость в разработке методик химического анализа активных компонентов курительных смесей, являющихся соединениями различных классов.Проведено мониторинговое исследование этих продуктов, реализуемых в крупных городах Ханты-Мансийского автономного округа (Нижневартовск, Сургут, Ханты-Мансийск, Нефтеюганск).

Исследовано 19 образцов курительных смесей, полученных в сентябре 2009 года из розничных сетей. Смеси представляли собой отличную друг от друга высушенную растительную массу различной степени измельчения от зеленого до коричневого цвета. Часто в растительной массе обнаруживались лепестки соцветий яркой окраски. Обсуждается методика пробоподготовки образцов курительных смесей экстракцией хлороформом и метанолом. Анализ экстрактов проводили методом хромато-масспектрометрии. Приведены структурные формулы некоторых новых синтетических «неклассических» каннабиноидов, где R - алкильный радикал нормального строения:

Обсуждаются основные характеристические направления распада молекулярных ионов каннабиноидов различных классов в масс-спектрах. Кроме «неклассических» каннабиноидов, в исследованных образцах надежно идентифицированы кофеин, витамин Е и глицерин, которые встречаются во многих случаях, а также встречающееся реже ментол, ванилин и этилванилин. Анализ экспериментальных результатов показал, что в кроме указанных соединений в составе ароматических курительных смесей часто обнаруживаются эфирные масла (можжевельника, бергамота, шалфея), сахара, предельные углеводороды и стероидоподобные вещества, которые могут входить в состав растительной массы, являющейся основой исследованных образцов. Приведены типичные хроматограммы курительных смесей и линейные хроматографические индексы удерживания для всех перечисленных компонентов, которые используют при экспресс-анализе смесей.

Ia - *1-бутил-3-(1-нафтоил)-индол или JWH-073*; **Ib** - *1-пентил-3-(1-нафтоил)-индол или JWH-018*; **Ic** - *1-гексил-3-(1-нафтоил)-индол*; **II** - *олеамид или OLA*; **III** - *3-[4-(1,1 диметилоктил)-2-гидроксифенил]циклогексан-1-ол или CP 47,497-C8.*

AbsN_313

СТАТИЧЕСКАЯ И ДИНАМИЧЕСКАЯ ЭКСТРАКЦИЯ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДОЙ СИЛИБИНА ИЗ ПЛОДОВ РАСТОРОПШИ ПЯТНИСТОЙ

Никитченко Н.В., Платонов[1] И.А., Куркин В.А, Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Смирнов П.В.

[1]ГОУ ВПО «Самарский государственный университет»,

[2]ГОУ ВПО «Самарский государственный медицинский университет»

Одним из наиболее востребованных лекарственных препаратов для профилактики и лечения заболеваний печени являются гепатопротекторы, содержащиеся в лекарственном растении – расторопше пятнистой. Уникальность данных препаратов заключается в том, что их гепатозащитные свойства обусловлены новой группой биологически активных соединений – флаволигнанами – таксифолином, силикристином, силидианином и силибином. Для извлечения флаволигнанов из плодов расторопши пятнистой широко используют органические растворители, большинство из которых токсичны и огнеопасны. Поэтому перспективным направлением развития экстракционных технологий является статическая и динамическая субкритическая экстракция водой. Использование воды в качестве экстрагента обусловлено тем, что она нетоксична, неогнеопасна, доступна и экологически безопасна.

Целью работы являлась сравнительная оценка эффективности экстракции силибина из плодов расторопши пятнистой субкритической водой в статических и динамических условиях.

Изучение экстракции субкритической водой проводили на экспериментальной установке, смонтированной в межкафедральной учебно-научной лаборатории хроматографических методов исследования Самарского государственного университета. Экстракцию в статических и динамических условиях проводили в диапазоне температур от 75 до 250°C. Количественное определение силибина в полученных экстрактах плодов расторопши проводили методом обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Установлено, что динамический режим экстракции обеспечивает более полное извлечение силибина из семян расторопши пятнистой по сравнению со статическим режимом. Показано, что увеличение температуры воды позволяет сократить временные затраты и снизить объем расходуемого экстрагента при одинаковой степени извлечения целевого компонента.

AbsN_312

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ЭЛЮИРОВАНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПОСЛЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ СОРБЕНТАМИ

Никулин А. В., Торопченова Е. С., Моходоева О. Б., Кубракова И. В.

ГЕОХИ РАН, Москва, toropchenova@geokhi.ru

Воздействие микроволнового излучения (МВИ) широко используется для повышения эффективности физико-химических процессов [1]. В аналитической практике МВИ наиболее часто применяется при разработке комбинированных методов анализа сложных объектов для интенсификации стадий разложения проб и концентрирования микроэлементов [2,3]. Большой интерес представляет использование МВИ для элюирования микроэлементов, в частности, благородных металлов (БМ), которое в обычных условиях затруднено или невозможно.

Ввиду прочности связи БМ с функциональными группами комплексообразующих сорбентов для количественного элюирования элементов необходимо длительное нагревание, однако его трудно реализовать в динамических условиях, обеспечивающих возможность разработки комбинированных методов определения следовых количеств металлов в режиме on-line.

В данной работе рассмотрены возможности МВИ для элюирования БМ после концентрирования различными типами комплексообразующих сорбентов на примере использования в качестве элюента водных растворов тиомочевины. Приведены сравнительные

данные по элюированию БМ в условиях термического и микроволнового нагрева в статическом и динамическом режимах. На примере использования новых твердофазных экстрагентов, полученных нековалентным закреплением имидазолиевых ионных жидкостей на полистирольных матрицах [4], выбраны оптимальные условия элюирования БМ и разработана проточная система для концентрирования БМ и получения элюатов, пригодных для инструментального анализа различными инструментальными методами.

Разработанная методика концентрирования и элюирования под воздействием МВИ положена в основу комбинированных методов определения следов БМ в объектах сложного состава. Эффективность методики продемонстрирована на примере определения БМ в стандартных образцах на медной основе и железных метеоритах с использованием атомно-спектрометрических методов (ПААС, ЭТААС и АЭС-ИСП).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-03-00625а.

Литература

1. И.В. Кубракова, Е.С. Торопченова // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2007. № 5. С.3-14.
2. И.В. Кубракова, Г.В. Мясоедова, С.А. Еремин, И.В. Плетнев, О.Б. Моходоева, В.А. Морозова, К.С. Хачатрян // Методы и объекты химического анализа. 2006. № 1. С. 27-34.
3. О.Б. Моходоева, Г.В. Мясоедова, И.В. Кубракова // Ж. аналит. химии. 2007. № 5. С.454-459.
4. О.Б. Моходоева, Г.В. Мясоедова, И.В. Кубракова, А.В. Никулин, О.И. Артюшин, И.Л. Одинец // Ж. аналит. химии. 2010. № 1. С.15-19.

AbsN_314

АНАЛИТИЧЕСКИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ХРОМАТО-ДЕСОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ

Новикова Е.А.[1], Платонов И.А.[1], Березкин В.Г.[2], Онучак Л.А.[1], Даванков В.А.[3], Цюрупа М.П.[3], Павлова Л.А.[3]

[1]*ГОУ ВПО Самарский государственный университет, г. Самара, pia@ssu.samara.ru*
[2]*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва*
[3]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва*

Определение примесей в природных и техногенных объектах – одна из важнейших и наиболее трудных проблем аналитической химии. Проведение такого анализа невозможно без использования высокочувствительных методов, к которым, без сомнения, относиться хроматография. Возможности хроматографии позволяют проводить не только качественный и количественный анализ, но также динамическое сорбционное концентрирование и получение градуировочных газовых смесей. Это успешно реализуется в хромато-десорбционных системах на основе полимерных сорбентов.

Целью данной работы является изучение процессов концентрирования и выделения органических примесей из водных и газовых сред с использованием хромато-десорбционных систем на основе полимерных сорбентов.

В рамках работы проведено изучение возможности использования хромато-десорбционных систем на основе полимерных сорбентов для получения градуировочных газовых смесей летучих органических соединений для проведения количественного анализа нитробензола в воздушных средах. Проведен выбор наиболее эффективного сорбента для концентрирования капролактама и нитробензола из модельных и технологических органо-минеральных растворов, а также выбор оптимальных условий десорбции капролактама и нитробензола с полимерных сорбентов. На основании проведенных исследований предложены хроматографические методики определения органических примесей в технологических растворах, сточных водах, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах производств капролактама и нитробензола для обеспечения оперативного технолого-аналитического и эколого-аналитического контроля производств капролактама и нитробензола.

Применение хромато-десорбционных систем с полимерными сорбентами для концентрирования и выделения органических веществ из водных растворов различной природы

позволяет не только проводить аналитический контроль данных объектов, но извлекать ценные компоненты из технологических растворов с последующим возвратом их в цикл производства, проводить разделение органических и минеральных компонентов смеси и переработку их в продукты, рентабельные для дальнейшего использования.

Результаты работы внедрены на химических предприятиях Самарской области ЗАО «Куйбышевазот», г. Тольятти и ОАО «Промсинтез», г. Чапаевск.

Работа выполнялась в рамках гранта РФФИ № 08-03-99039-р_офи

AbsN_226

ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЦВЕТОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ *D*-МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Т.В. Односторонцева, Л. А. Бобкова, В. В. Козик

Томский государственный университет, г. Томск, Odnostorontseva@sibmail/com

Развитие промышленного сектора Западной Сибири способствует ухудшению состояния водных объектов. Очевидно, что своевременное получение информации о качестве вод диктует необходимость разработки экспрессных, простых и чувствительных методик анализа.

Успешно развиваются методы твердофазной колориметрии (цветометрии), сочетающие сорбционное концентрирование микропримесей с их определением на поверхности твердой фазы сорбента. Эффективными сорбентами являются макросетчатые карбоксильные катиониты КБ-2Э. Их аналитическая ценность определяется высокими значениями обменной емкости при pH выше 3, избирательностью к ионам *d*-металлов, хорошими кинетическими свойствами. Существует возможность повышения чувствительности и селективности определения ионов в фазе сорбента до уровня их ПДК в природных водах и ниже за счет применения органических реагентов, образующих с ними окрашенные комплексные соединения на поверхности твердой фазы сорбента.

Цель настоящей работы – выбор аналитических реагентов для получения окрашенных соединений Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+} на поверхности твердой фазы сорбента КБ-2Э и оценка чувствительности сорбционно-цветометрического и тестового определения ионов в природных водах.

Показано, что повышенную избирательность к ионам Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+} проявляет катионит КБ-2Э-7. Катионный состав фонового раствора (моделировали природную воду с различными показателями жесткости) оказывает незначительное влияние на сорбцию ионов меди(II), процент сорбции Cu^{2+} в исследованных случаях близок к 100. Степень выделения Ni^{2+} составляет 75÷90%, Mn^{2+} 70÷85%, Co^{2+} - 50÷70% в зависимости от показателя жесткости. Анионный состав растворов также не оказывает значимого влияния на полноту сорбции ионов. Воспроизводимость процента сорбции позволяет в дальнейшем исправить результат определения с учетом систематической погрешности, обусловленной неполным извлечением.

В результате исследования ряда аналитических реагентов, применяемых в спектрофотометрии, для Ni^{2+} был выбран диметилглиоксим, для Co^{2+} - нитрозо-R-соль, для Cu^{2+} - виолуровая кислота, для Mn^{2+} - формальдоксим.

Обработку окрашенных форм ионита проводили с помощью сканера и компьютерной программы "Photoshop".

Сорбционно-цветометрический метод определения ионов Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+} в природных водах с применением катионита КБ-2Э-7 обеспечивает определение Mn^{2+} на уровне 0,001 ПДК, а Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} - 0,01÷0,02 ПДК. Продолжительность анализа по предлагаемой методике составляет 40-45 минут.

Для экспрессного предварительного полуколичественного анализа можно провести визуальную оценку содержания ионов в концентрате по заранее приготовленным градуировочным цветовым тест-шкалам. Показано удовлетворительное совпадение данных визуального определения с результатами количественного анализа в области средних значений стандартной шкалы.

Правильность методики доказана методом «введено-найдено». Проведен анализ водопроводной воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере – 2009.

AbsN_72

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ТВЕРДЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИХ АТОМИЗАТОРОВ С ДВУМЯ ЗОНАМИ ИСПАРЕНИЯ

В.Н. Орешкин В.Н., Г.И.Цизин[1]

Институт фундаментальных проблем биологии РАН, Московская обл., г.Пущино, ifpb@issp.serpukhov.su

[1]*МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва*, tsisin@analyt.chem.msu.ru

В морских и речных водах взвешенные ($Эл_{взв}$) и растворенные ($Эл_{раств}$) формы, а также общее содержание ($Эл_{взв}$+$Эл_{раств}$) элементов (Cd, Pb, Hg и др.) определяли прямым атомно-абсорбционным (АА) и сорбционно-АА методами. При определении ультрамалых количеств элементов в геохимических образцах сложного состава часто необходимо уменьшить влияние состава проб. Уменьшению матричных влияний и неселективных помех способствует стадия термообработки (озоления) твердых проб в электротермическом атомизаторе. Температура озоления геохимических образцов (без применения реагентов-модификаторов) составляет обычно 400-500°С, что недостаточно для эффективного подавления помех. При таких температурах возможны потери элементов, особенно в пробах с высоким содержанием органического вещества. Поэтому предложено прямым АА-методом анализировать продукты, полученные после предварительной последовательной термомодификации твердой пробы при температурах 700-1000°С (низкотемпературная стадия) и 1500-2000°С (высокотемпературная стадия).

Термообработку твердых проб (массой до 100 мг) проводили в системе для селективного фракционного испарения (концентрирования) летучих компонентов "графитовый тигель (испаритель) - охлаждаемый графитовый электрод-стержень (приемник конденсата)" и в системе "стержень с диафрагмой (испаритель)-стержень (приемник)", специализированной для анализа мембранного фильтра с пробой взвеси или малых навесок проб (≤5 мг). Такой подход с независимыми стадиями термообработки проб и фракционным концентрированием элементов в зоне конденсации может быть реализован при условии последующей одновременной атомизации либо термомодифицированной пробы (700-1000^{0}С) и конденсата, либо двух микропроб-конденсатов (полученных при последовательном нагревании пробы до 700-1000^{0}С и 1500-2000^{0}С). Предложены модели графитовых атомизаторов "тигель-ячейка-стержень", "тигель с разделенными зонами - ячейка-стержень", "стержень-ячейка-стержень" с двумя зонами испарения (тигель, стержень) и общей аналитической зоной в ячейке. Тигли, стержни и ячейки имеют собственные держатели-электроконтакты и режим их нагрева регулируется независимо. Испарение термомодифицированной пробы, микропроб-конденсатов происходит в общую изотермичную зону в ячейке.

В предлагаемых вариантах анализа уменьшены влияния состава проб, потери летучих определяемых элементов, исключено применение химических реагентов, улучшены метрологические характеристики определения $Эл_{взв}$ и $Эл_{раств}$ в морских и речных водах. Пределы АА обнаружения элементов с термомодификацией твердых образцов составили: $(0,5\text{-}3)\cdot10^{-6}$% для Cd, Ag; $(3\text{-}10)\cdot10^{-6}$ для Hg, Tl, Bi и $(1\text{-}10)\cdot10^{-5}$ для Pb. Элементы могут быть определены в образцах морской и речной взвеси на уровне средних (кларковых) содержаний и ниже. Относительное стандартное отклонение на уровне содержаний ~ в 5 раз выше предела обнаружения составило 0,1-0,3. Для подтверждения правильности полученных результатов анализировали образцы с добавками элементов, использовали методики с растворением взвеси и концентрата, а также известный метод "холодного пара" (для Hg).

AbsN_334

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАБОЛИТОВ СЕРНИСТОГО ИПРИТА В БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРОБАХ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

О.И. Орлова, Е.И. Савельева Н.Л. Корягина, Н.С.Хлебникова, В.А. Копейкин, Л.К. Густылева, А.И. Уколов, Е.С.Ивлева

ФГУП «НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека» ФМБА России, Ленинградская область, Всеволожский район, г.п. Кузьмоловский, orlolga@yandex.ru

В нашем институте проводятся исследования по разработке оптимальных аналитических стратегий для определения биомаркеров сернистого иприта (СИ) в зависимости от цели анализа, требуемой чувствительности, времени между экспозицией и анализом. Результаты этих исследований были успешно применены при решении задач первого международного сличительного теста по анализу био-медицинских проб, который проводился под эгидой Международной организации по запрещению химического оружия в декабре 2009 г.

Первичным продуктом метаболизма СИ является тиодигликоль (2,2`-тиодиэтанол, ТДГ), в значительной степени подвергающийся как эндогенному, так и экзогенному окислению с образованием тиодигликольоксида (ТДГО). В результате метаболизма бис-глутатионового конъюгата СИ с участием фермента β-лиазы образуются 1,1`-сульфонилбис[2-(метилсульфинил) этан] и 1-метилсульфинил-2-[(метилтио) этилсульфонил] этан, называемые β-лиазными метаболитами. Важно отметить, что ТДГ и ТГО имеют фоновые уровни их содержания в организме, значительно варьирующие в различных популяциях, в то время как β-лиазные метаболиты обнаруживаются исключительно в связи с фактами воздействия СИ. При выработке стратегии анализа приоритет отдавался экономии времени и объема расходуемого образца, а также надежности идентификации метаболитов СИ.. Пробу мочи обрабатывали трихлоридом титана в кислой среде, в результате чего β-лиазные метаболиты восстанавливались до 1,1’-сульфонилбис[2-(метилтио)этана], а ТДГО до ТДГ. Продукты восстановления извлекали высаливанием в ацетонитрил. В аликвотных частях сконцентрированного и высушенного экстракта определяли 1,1’-сульфонилбис[2-(метилтио)этан] методом ГХМС в режиме электронного удара (ЭУ) и положительной химической ионизации изобутаном. Другие аликвотные части дериватизировали гептафтормасляным ангидридом для определения ТДГ в виде *бис*[2-(гептафторбутирилокси)этил]сульфида методом ГХМС-ЭУ и 2,3,4,5,6-пентафторбензоилхлоридом для определения ТДГ в виде *бис*[2-(пентафторбензоилокси)этил]сульфида методом ГХМС с отрицательной химической ионизацией изобутаном. Индивидуальную идентификацию 1,l -сульфонилбис[2-метилсульфинил)-этана] и 1-метилсульфинил-2-[2-(метилтио)этилсульфонилэтана проводили методом ВЭЖХ-МС без предварительной пробоподготовки. Таким образом, достоверное установление факта воздействия СИ на организм обеспечивается определением комплекса биомаркеров и применением независимых хромато-спектральных методов для идентификации каждого из них.

AbsN_44

ПРЯМОЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ И РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА НА ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВЫХ СОРБЕНТАХ

Осколок К.В., Моногарова О.В.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, oskolok@analyt.chem.msu.ru

Определение тяжёлых металлов в водах является одной из приоритетных задач аналитической химии. В этой области по совокупности аналитических характеристик (чувствительность, селективность, возможность одновременного определения нескольких элементов) лидерство удерживают спектроскопические и масс-спектральные методы (прежде

всего, ИСП АЭС и ИСП МС). Дополнительные преимущества даёт применение гибридных сорбционно-спектроскопических методик. В случае использования высокоселективных методов анализа предварительное концентрирование позволяет либо повысить чувствительность определения, либо заметно снизить его стоимость за счёт удешевления стадии измерения аналитического сигнала. При этом пенополиуретановые (ППУ) сорбенты являются одними из наиболее перспективных. Для них характерны высокие значения коэффициентов распределения (от 3 до 5 порядков в зависимости от извлекаемой формы элемента), сорбционной ёмкости (до нескольких ммоль/г), значительная химическая и механическая устойчивость. ППУ сорбенты можно использовать не только для индивидуального, но и группового концентрирования ионов металлов с последующим определением методами атомной спектроскопии, прежде всего, атомно-эмиссионным (АЭ) и рентгенофлуоресцентным (РФ).

Несмотря на весомые достоинства сорбционно-атомно-спектроскопических методик, общее число публикаций в этой области сравнительно невелико, что обусловлено недостаточным аналитическим эффектом от использования ППУ сорбентов. Во всех работах по сорбционно-АЭ определению металлов в воде для атомизации и возбуждения пробы используют индуктивно связанную аргоновую плазму. Применение такого источника обуславливает необходимость использования трёхстадийной схемы анализа: (1) сорбция, (2) элюирование сорбата небольшим объёмом органического растворителя и (3) определение. К сожалению, стадия десорбции и, соответственно, разбавления аналита практически сводит на нет преимущество от использования ППУ сорбента: коэффициент концентрирования не превышает одного порядка. Кроме того, каждая лишняя стадия увеличивает погрешность результатов анализа. По литературным данным, аналитические возможности существующих сорбционно-РФ методик весьма скромны: диапазон линейности градуировочной зависимости не превышает одного порядка, а нижняя граница определяемых содержаний составляет более 10 мкг металла на ППУ сорбенте. Однако довольно высокое относительное содержание металла (10^{-2} – 10^{-1} масс. %) свидетельствует о том, что потенциал гибридного подхода не исчерпан.

Цель настоящей работы – совершенствование стадии измерения аналитического сигнала для достижения максимальной чувствительности собционно-атомно-спектроскопических методик определения металлов в воде с использованием ППУ сорбентов по двухстадийной схеме. Аналитические возможности гибридного подхода рассмотрены на примере прямого дугового АЭ и РФ определения кобальта на ППУ сорбенте после концентрирования из водных растворов в виде тиоцианатных комплексов. В работе для используемых методов нижняя граница определяемых содержаний составила менее 0,1 мкг металла на сорбенте, а диапазон линейности градуировочной зависимости превысил два порядка. Верхняя граница диапазона лимитируется сорбционной ёмкостью ППУ. При концентрировании в статических условиях из 25 мл воды можно определять кобальт на уровне единиц нг/мл (ПДК кобальта в питьевой воде – 10 нг/мл).

AbsN_311

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМ: ПОЛИМЕРНЫЙ СОРБЕНТ С АМИНО-АЗО-ОКСИ-ФАГ – ВАНАДИЙ (IV)

Оскотская Э.Р.[1], Басаргин Н.Н.[2], Гаврин С.А.[1]

[1]*Орловский государственный университет, Орел*, kafchemogu@mail.ru
[2]*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва*

Для повышения чувствительности определения следовых количеств элементов, избирательного концентрирования, разделения и эффективного извлечения широкое применение нашли полимерные комплексообразующие сорбенты (ПКС), содержащие в своей матрице функционально-аналитические группы (ФАГ). Предварительное концентрирование с применением полимерных сорбентов обеспечивает извлечение элементов на 95–100% из растворов сложного состава на уровне массовых концентраций $n \cdot 10^{-4} – n \cdot 10^{-7}$ %. Комплексообразующие свойства сорбентов зависят, главным образом, от введенных в

полимерную матрицу функционально-аналитических групп, природы и условий концентрирования элемента.

Систематически исследованы химико-аналитические свойства систем: ванадий (IV) – ПКС с амино-азо-окси-функциональной группой и различными заместителями (-H, -NO_2, -SO_3H, -Cl). Методология эксперимента предусматривает изучение степени сорбции ионов ванадия (IV) производными полистирол-2-амино-азо-2'-оксибензола, кислотности среды (pH_{50}, $pH_{опт}$), времени (τ мин) и температуры (t°C) сорбции. Степень сорбции определена по концентрации ионов ванадия (IV) в фильтрате спектрофотометрическим методом с невазолом НС на приборе СФ-46. Сорбционную емкость сорбентов по элементу определяли при найденных оптимальных условиях. Изучен процесс десорбции растворами минеральных кислот различной концентрации. Десорбция позволяет многократно использовать сорбент (10–15 циклов), что снижает его расход и повышает экономичность анализа.

Проведен анализ данных по ионному состоянию металла в условиях комплексообразования, определено число протонов, вытесняемых из функционально-аналитической группы сорбентов в процессе сорбции. Получены изотермы сорбции изученных систем «ванадий (IV) – полимерный сорбент». Линейность вплоть до точки насыщения и совпадение проекции этой точки на ось абсцисс с величиной СЕС для каждой системы показывают, что происходит насыщение ФАГ сорбентов ионами изучаемого металла, т.е. протекает процесс хемосорбции.

Потенциометрическим методом отдельных навесок определены константы устойчивости полихелатов.

Полученные данные положены в основу новой комбинированной методики со стадией предварительной хемосорбции следов ванадия (IV) полимерными сорбентами с амино-азо-окси-ФАГ.

AbsN_252

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИСКУССТВЕННЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ

Оскотская Э.Р., Грибанов Е.Н., Басаргин Н.Н.*

ГОУ ВПО «Орловский государственный университет», г. Орел, gribanovEN@gmail.com

**Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН), г. Москва*

В настоящее время во многих областях знаний наблюдается высокий интерес к теории и практике использования искусственных нейронных сетей (ИНС). Причина такого пристального внимания ученых кроется в способности ИНС решать задачи классификации, распознавания и прогноза на основе информации произвольной и сколь угодно сложной структуры при помощи неформализуемых алгоритмов, которые сами же нейронные сети и находят. Данные особенности ИНС открывают широкие возможности их использования в химической науке при разработке новых соединений и материалов с заранее заданными характеристиками, основываясь на совокупности информации о свойствах уже известных соединений.

Целью настоящей работы явился прогноз физико-химических свойств ПКС в системе «сорбент-элемент» при помощи искусственной нейронной сети, на основе анализа накопленного ранее [1] эмпирического материала по изучению сорбции полимерными комплексообразующими сорбентами (ПКС), с различными функционально аналитическими группами, целого ряда катионов металлов (Cu, Pb, Zn, Cd, Co, Ni, Be, Sc, Y, Cr, Mn и др.).

В работе использовали возможности программы NeuroPro 0.25. В процессе обучения ИНС применяли один из одношаговых квазиньютоновских методов оптимизации - BFGS метод, при норме накопления значимости, как максимум модуля.

Для проведения комплексного и представительного многофакторного анализа и прогноза физико-химических свойств ПКС была создана электронная база данных (БД), в которую вошли следующие параметры полимерных сорбентов и сорбируемых элементов: константа ионизации (pK'_a) ФАГ сорбента; pH полусорбции (pH_{50}); константы устойчивости

образуемых комплексов (lgβ); первый, второй и третий потенциал ионизации атома металла (I_1, I_2, I_3); ионный радиус элемента ($R_{ион.}$). Все данные для исследований были взяты из [1, 2]. В состав базы данных вошли 142 изученных системы «сорбент-элемент». Входные характеристики БД внутри анализирующей программы были разделены на «входящие», на основе которых основывалось прогнозирование (pK'_a, I_1, I_2, I_3, $R_{ион}$) и «выходящие», прогнозирование которых осуществлялось (p$H_{50,}$ lgβ).

Было выявлено, что точность прогнозирования физико-химических свойств ПКС, таких как pH полусорбции и константы устойчивости образующихся комплексов, достигает 0.1-5.5%. Основываясь на полученных результатах, можно сказать, что использование искусственных нейронных сетей позволяет осуществлять прогноз физико-химических свойств сорбентов с адекватной ошибкой аппроксимации, что является крайне важным при проведении фундаментальных и прикладных исследований.

Литература

1. Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., и др.. Теоретические и практические аспекты применения полистирол-азо-замещенных сорбентов с … в анализе объектов окружающей среды на содержание … . Орел.: «Картуш». 2006, том 1, 2, 3.
2. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев.: «Наукова думка», 1987, 828 с.

AbsN_256

НОВЫЕ РЕАГЕНТЫ И ТВЕРДОФАЗНЫЕ МАТРИЦЫ В ИНДИКАТОРНЫХ ТЕСТОВЫХ СРЕДСТВАХ ДЛЯ АНАЛИЗА ЖИДКИХ СРЕД

Островская В.М.

Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, г. Москва, ostr@igic.ras.ru

Развитие твердофазных тестовых методов химического анализа достигло успехов благодаря их высокой чувствительности за счет методов предварительного концентрирования микрокомпонентов на индикаторных тестовых средствах (ИТС). Недостатком ряда ИТС с аналитическими реагентами (АР), адсорбированными на твердофазных носителях, для анализа жидких сред остается их ограниченная избирательность. Цель настоящей работы – расширение круга избирательных ИТС путем синтеза новых аналитических реагентов (АР) с повышенной дентатностью и жесткостью структуры и их ковалентной иммобилизации на целлюлозных и кремнеземных матрицах, ограничивающих вариантность реакций АР; а также путем нахождения новых хромогенных реакций для аналитов и новых форм ИТС, в т. ч. для определения свинца(II) – распространенного загрязнителя окружающей среды.

Синтезированы АР, образующие окрашенные соединения со свинцом(II): 3-(2″-гидрокси-3″-хлорпропилокси)-, 3,9-ди(2″-гидрокси-3″-хлорпропилокси)- и 3,9-ди(2″,3″-эпоксипропилокси)-сульфогаллеины; 5,7-дихлор-8-гидроксихинолин-2-илгидразоны гетерилальдегидов. В качестве окислительно-восстановительных индикаторов синтезированы и предложены гетарилгидразидинаты и гетарилформазанаты меди соответственно для определения пероксида и сульфида. На основе этих ковалентно закрепленных на бумагу АР получены индикаторные бумаги (ИБ). Получены также ИБ с привитой 3-гидрокси-7,8-бензо-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-1-илгруппой вкупе с сорбционно закрепленными нафтилсульфокислотами для определения нитритов в окрашенных продуктах (например, с помощью такой ИБ обнаружено в темно-красном вине «Baron de Lirondeau France» содержание нитрита на два порядка большее ПДК).

Новым направлением в создании ИТС является то, что впервые разработаны методы ковалентной иммобилизации полидентатных гидразонов и формазанов на кремнеземных матрицах с различными размерами частиц и нанопор в них, использованные в качестве наполнителей для индикаторных трубок, отличающихся высокой селективностью определения следовых количеств металлов в бензине. При этом для построения градуировочных графиков синтезированы и применены растворимые в бензине соли железа, кобальта, меди, свинца и цинка.

Разработаны специальные новые формы ИТС с различными матрицами, с помощью которых возможно проводить двухстадийные тест-реакции в разных зонах ИТС и в то же время осуществлять концентрирование продукта первой стадии из одной зоны на вторую зону и повысить чувствительность определения микрокомпонента в 50 раз по сравнению с традиционными индикаторными полосами. В районах буровых скважин в природной воде содержится мелкодисперсный взвешенный осадок, препятствующий концентрированию микроэлементов при прокачке пробы через индикаторную зону (ИЗ) на ИБ. Для устранения таких помех предложены двухслойные индикаторные полосы, где с помощью защитной полосы выполняется три функции: защита ИЗ от загрязнения осадком, оценка количества этого осадка рефлектометрическим методом и при увеличении вакуума в прокачном устройстве предохранение ИЗ от прорыва.

ИТС с новыми матрицами успешно испытаны на реальных объектах для определения тяжелых металлов, железа, тетраэтилсвинца, активного хлора и кремния.

AbsN_257

ТЕСТ-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРОКСИДА С ПОМОЩЬЮ КОМПЛЕКСА МЕДИ (I) С 1-(2-КАРБОКСИФЕНИЛ)-5-(4-МЕТИЛ-6-МЕТОКСИПИРИМИДИН-2-ИЛ)-ГИДРАЗИДИНИЛЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

Островская[1] В.М., Прокопенко[2] О.В., Цыганков[3] А.В.

[1]Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, г. Москва, ostr@igic.ras.ru
[2]Федеральное автономное учреждение "25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии Минобороны России", г. Москва
[3]ООО "Биоскрин", г. Москва

Для тест-определения пероксида используют бензидин и его алкилпроизводные в присутствии фермента пероксидазы, который дорог и из-за неустойчивости которого снижается срок хранения индикаторных тестовых средств для определения пероксида. При поиске новых индикаторов для определения пероксида без применения фермента мы обратились к хромогенной хелатной структуре, в которой и лиганд, и металл проявляют окислительно-восстановительные свойства.

При взаимодействии пероксида и реагентной индикаторной бумаги на основе комплекса меди (I) с 1-(2-карбоксифенил)-5-(4-метил-6-метоксипиримидин-2-ил)-гидразидинилцеллюлозой (РИБ 1) протекает реакция образования комплекса меди (II) с 1-(2-карбоксифенил)-5-(4-метил-6-метоксипиримидин-2-ил)-формазанилцеллюлозой (РИБ 2)

РИБ 1 РИБ 2

Тест-реакция проходит со значительным батохромным сдвигом в видимой области спектра поглощения: РИБ 1 желтого цвета ($\lambda_{макс}$=430–440 нм, размытый), а продукт окисления – РИБ 2 имеет темно-синюю окраску ($\lambda_{макс}$=580–590 нм, размытый с широким плечом 640–670 нм). Валентность меди (I) в РИБ 1 и меди (II) в РИБ 2 подтверждена ЭПР спектрами.

Изготовлены полимерные индикаторные полосы с закрепленным на конце квадратом из РИБ 1 в герметично упакованных пеналах. Тест-определение пероксида осуществляли погружением конца индикаторной полосы в исследуемый раствор; результат оценивали визуально по натуральному компаратору и по цветовой печатной шкале, а также рефлектометрическим методом с применением градуировочных графиков при красном светодиоде с максимумом излучения при 660 нм. Диапазон определяемых содержаний 0.5–25 мг·л$^{-1}$.

С помощью полученных индикаторных полос было проведено определение содержания основного вещества в водных технических препаратах пероксида при их разведении; s_r=0.02–0.18 (при P=0.95, n=3).

AbsN_323

ПРОБОПОДГОТОВКА ДЛЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Очертянова Л.И., Большакова Л.Д., Вошкин А.А., Столяров И.Н., Хасанзянова А.А.
Учреждение Российской Академии Наук Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН, ochert@igic.ras.ru

Подготовка проб к анализу является одной из важных стадий для определения состава, структуры и свойств анализируемых объектов. *Атомно-абсорбционный анализ* один из наиболее часто используемых методов определения состава сложных неорганических веществ и материалов. Этим методом анализируются, получаемые в ИОНХ РАН новые неорганические и бионеорганические вещества и материалы. В работе приведены несколько направлений по *синтезу* и *анализу* некоторых из них. Одним из перспективных направлений координационной химии является синтез высокоспиновых гетерометаллических соединении, в которых сочетаются ионы металлов различных типов. Эти соединения имеют практическое применение в катализе, устройствах магнитной записи информации, для получения различных материалов, в том числе оксидных, для изготовления покрытий. При анализе АА-методом наиболее часто используют пробы в виде растворов, независимо от способа атомизации: пламя или графитовая печь. В последние десять лет мы используем пробоподготовку в МВ-печи фирмы “Samsung”, причем не коммерческой, а бытовой, имеющей два режима одновременно: конвекции и излучения. Ряд соединений гетероядерных комплексов с содержанием таких металлов как Fe:Ni, Fe:Co, Fe:Mn легко растворяются в режиме конвекции за 2-3 мин в конц.азотной кислоте при температуре 110°C, другие с содержанием платиновых металлов Pt(Pd): Ni или Pd: Co, Pd:Fe растворяются в более жестких условиях при дополнительном включении СВЧ-излучения мощностью 530-640Вт (20-30 сек). Растворение проводится в фторопластовых контейнерах с нарезной крышкой, выдерживающих давление до 10 атм. и температуры до 140°C Соединения с клозо-боратными анионами растворяются с добавлением перекиси водорода, также как объекты с био-матрицей. Образцы независимо от их состава (неорганические комплексы или с органическими лигандами) после растворения в НИР выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы (ГК № П278 от 23.07.2009 г.; № П1361 от 02.09.2009; № П749 от 12.08.2009 г.)

МВ-печи получаются прозрачными и готовыми для АА-анализа. Анализы на металлы проводили на атомно-абсорбционных спектрофотометрах фирмы Перкин-Элмер ,модель 303, в пламени ацетилен-воздух, бор определяли на ААС-2100 с графитовым атомизатором HGA-

700. Стандартные растворы использовали для платиновых металлов фирмы”Sigma”, для остальных металлов фирмы “Merck”.

Однако, при анализе атомно-абсорбционным методом, есть свои сложности. Для анализа синтезированных соединений палладия с железом из-за близости аналитических линий использована методика экстракционного разделения этих металлов. Для разделения Fe и Pd использованы бинарные экстрагенты (соли органических оснований и органических кислот) на основе фосфор и серосодержащих кислот достигается большая степень разделения железа и палладия ($\beta Pd/Fe>50$). Применение в качестве органического растворителя октана (гексана), модифицированного спиртом, не мешает АА-определению металлов в водных растворах после экстракционного разделения. Разработанная экстракционно-атомно-абсорбционная методика использована для гетероядерных комплесов, содержащих одновременно палладий и железо.

AbsN_159

ВНЕШНЯЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ СЕРИИ GEOPT МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Пантеева С.В.

Институт земной коры, г. Иркутск, panteeva@crust.irk.ru

Участие в Международной программе профессионального тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT) наряду с системой внутрилабораторного контроля является важной составляющей при аккредитации аналитических лабораторий. Программа предназначена для контроля качества данных, предоставляемых аналитическими лабораториями, которые вовлечены в рутинный анализ горных пород. Обязательным условием тестирования является использование методик, рутинно применяемых в лаборатории без дополнительных приемов улучшения качества. Цель нашего участия в Программе состояла в возможности выявления общего уровеня работы метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) в лаборатории, источников возможных погрешностей в работе аналитической схемы и оценки результатов анализа с точки зрения соответствия их качества предъявляемым требованиям.

За время участия в 16-ти раундах Программы исследовались образцы горных пород и отложений, имеющих разнообразный химический состав и широкий диапазон определяемых элементов. Определение элементного состава образцов серии GeoPT проводилось различными методами. Содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) определялись методом ИСП-МС. Это метод дает возможность одновременного определения РЗЭ в образцах различного химического и минералогического состава без предварительного разделения и концентрирования этих элементов, при этом концентрации на уровне ниже 1 ppm могут быть определены с хорошей воспроизводимостью. Пробоподготовка для выполнения масс-спектрометрического анализа проводилась в соответствии с методиками сплавления с метаборатом лития и открытого кислотного разложения образцов.

В Программе GeoPT качество представленных результатов оценивается по критерию $Z=(X-X_a)/H(a)$, где X - результат анализа; X_a - принятое содержание элемента в исследуемом образце; $H(a)$ - допустимая погрешность результата анализа. Удовлетворительными считаются результаты анализа при условии $|Z|\leq 2$, неудовлетворительными - при $|Z|\leq 3$, что указывает на необходимость установления источника аналитических отклонений. Результаты анализа вызывают сомнение и требуют обсуждения, если значения Z находятся в интервале $2 < |Z| < 3$.

Статистическая обработка данных анализа шестнадцати раундов Программы GeoPT показала, что удовлетворительными являются 81% результатов, для 15% результатов значения Z лежат в интервале $2<|Z|<3$. Выявлены возможные причины значимого систематического источника погрешности.

Кроме оценки качества по критерию Z, оценивали погрешности измерения по критерию $Q=(X-X_a)/X_a$. Сравнение полученных значений Q с допустимыми в Программе GeoPT погрешностями измерений позволяет оценить правильность определения содержаний РЗЭ методом ИСП-МС. При концентрации элемента в образце на уровне предела обнаружения погрешность измерения возрастает, что наиболее выражено при наличии значимого систематического источника погрешности

Таким образом, участие в Программе GeoPT предоставило возможность оценить качество определения содержаний РЗЭ в исследованных образцах методом ИСП-МС и признать результаты анализов в большинстве случаев удовлетворительными.

AbsN_120

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА С ПОМОЩЬЮ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Панчук В.В., Семенов В.Г., Володин В.С.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Петродворец,

vitpan@mail.ru

Мессбауэровская спектроскопия является неразрушающим ядерно-физическим методом анализа вещества, достоинством которого является абсолютная селективность к выбранному изотопу, который играет роль высокочувствительного зонда, позволяющего получать информацию о его локальном окружении. Благодаря уникальности получаемой информации метод нашел широкое применение в фазовом анализе. Практическое применение мессбауэровской спектроскопии в аналитических целях, как правило, ограничивается качественным анализом, т.е. решением задачи идентификации фаз или состояний резонансных атомов в различных неэквивалентных положениях, входящих в состав анализируемого объекта. Основу качественного анализа составляет определение параметров сверхтонких взаимодействий из экспериментальных мессбауэровских спектров, и эта процедура достаточно хорошо разработана.

Наибольшей трудностью, с методической точки зрения, является определение содержание мессбауэровских атомов, находящихся в том или ином локальном окружении. Получение количественной информации, в большинстве случаев, ограничивается определением относительной доли резонансных атомов в том или ином локальном окружении, при этом оговаривается, что эта доля этих атомов определена с точностью до фактора Лэмба-Мессбауэра. Это связано с тем, что при разработке методики количественного анализа с помощью мессбауэровской спектроскопии, как и в большинстве других спектральных методов, необходимо применение теоретической модели взаимодействия излучения с реальными объектами, в основе которой лежит учет как фундаментальных, так и эмпирических параметров, отражающих особенности рассматриваемого метода. Предлагаемая для абсорбционной мессбауэровской спектроскопии методика количественного анализа построена в результате детального анализа теоретической зависимости аналитического сигнала (интенсивности или площади спектральных линии) от различных факторов, среди которых можно выделить следующие:

- фактор Лэмба-Мессбауэра, зависящий от колебательных свойств резонансных атомов;
- фоновая составляющая, включающая в себя все виды нерезонансного излучения, приводящие к занижению величины аналитического сигнала;
- параметры спектральной линии мессбауэровского источника, влияющие на форму линий экспериментального мессбауэровского спектра;
- негомогенное распределение резонансных атомов по объему анализируемого вещества.

В настоящей работе представлены результаты исследований влияния этих факторов в формировании мессбауэровского спектра и возможность их учета для корректного извлечения количественной информации. На основании этих результатов разработаны алгоритмы анализа, как с применением стандартных образцов, так и без их использования. В качестве стандартов были использованы карбонильное железо, нитропруссид натрия и желтая кровяная соль. Приводятся экспериментальные данные фазового анализа стандартных и реальных образцов.

AbsN_363

ПОСЛОЙНЫЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОГОРНЫХ ЛЕДНИКОВЫХ КЕРНОВ – ОСНОВА РЕКОНСТРУКЦИИ СОВРЕМЕННОГО И РЕТРОСПЕКТИВНОГО УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРЫ

Папина Т.С.

Институт водных и экологических проблем СО РАН, г. Барнаул, papina@iwep.asu.ru

В последнее время в связи с успешным развитием химико-аналитических методов по определению ультранизких концентраций веществ особое место среди природных палеоархивов отводится высокогорным ледникам, которые с хорошим разрешением (один год и менее) могут отражать палеоклиматические и палеоэкологические изменения в атмосфере.

В настоящей работе на примере ледового керна, отобранного в июле 2001 года совместной Российско-Швейцарской экспедицией в седловине г. Белуха, Катунский хребет, Республика Алтай, оценены возможности и проанализированы основные проблемы проведения послойного химического анализа ледовых слоев, а также интерпретации полученных результатов относительно архивных данных по источникам загрязнения атмосферы в Центрально-Азиатском регионе.

Основные требования успешного выполнения работ – все операции по отбору, транспортировке, хранению и подготовке образцов слоев керна проводятся с соблюдением техники «ультрачистого протокола», а на завершающей стадии определения используются высокочувствительные инструментальные методы анализа, не требующие дополнительных операций по повышению чувствительности анализа (концентрирование пробы и др.). В качестве инструментальных методов при анализе ледового керна г. Белуха были использованы: изотопная масс-спектрометрия для датировки слоев ($\delta^{18}O$, δD, ^{210}Pb), ионная хроматография для определения минерального состава (NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, SO_4^{2-}, Cl^- , NO_3^-), ICP масс-спектрометрия (Pb, Cu и др. элементы), АФС (Hg).

Рис. 1 *Среднегодовые (тонкая линия) и усредненные за 10 лет (жирная линия) содержания минеральных веществ в ледовом керне г. Белуха.*

На рис.1 приведены результаты анализа слоев ледового керна г. Белуха, сформированных в интервале 1810-2001 г.г., которые показывают, что в индустриальное время в атмосфере региона в 70е-80е увеличивается содержание аммония (прямая биогенная эмиссия) и нитратов (сжигание топлива и окисление биомассы), а также в 60е-80е сульфатов (сжигание угля и нефти).

AbsN_349

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Пахомов В.П., Чеча О.А., Я.И. Яшин

Институт клинической фармакологии НЦ ЭСМП, НПО «Химавтоматики», Москва

Большинству физиологически активных веществ присуща стереоспецифическая активность, что связано с различными видами их изомерии (оптической, геометрической, конформационной). Стереоспецифичность является одним из основных свойств сложных органических молекул, представляющей химическую основу их существования, и связанную, в частности, с появлением и распространением в природе оптически активных органических соединений. Современная практическая медицина стремится использовать возможность избирательного действия на организм человека оптических изомеров.

Выявление фармакокинетических особенностей отдельных изомеров открывает перспективное направление совершенствования уже известных лекарственных средств. Лишь 15% синтетических препаратов, находящихся на европейских рынках, производится в виде отдельных стереоизомеров, остальные 85% представляют собой смеси изомеров. Необходимость в оптически чистых энантиомерах объясняется тем, часто только один из них обладает требуемым терапевтическим эффектом, тогда как второй антипод может вызвать нежелательные побочные эффекты или даже быть токсичным. Бывает и так, что каждый энантиомер обладает своим специфическим действием.

В настоящее время имеется и используется ряд методов получения в промышленных масштабах оптически активных веществ. Это направленный хиральный синтез, получение активных лекарственных субстанций из активных природных продуктов, селективная кристаллизация из растворов с затравкой, расщепление рацематов методом хроматографии и др. Однако для всех этих методов получения энантиомеров необходим контроль получаемых продуктов на их соответствие и особенно на энантиомерную чистоту.

Поскольку разные энантиомеры биологически активных веществ обладают разным действием на организм, хиральная хроматография наиболее часто применяется для анализа фармацевтических препаратов и полупродуктов их синтеза.

В настоящее время проводятся широкие исследования и применение оптических изомеров лекарственных препаратов, с использованием различных видов хроматографии: высокоэффективная жидкостная (ВЭЖХ), колоночная жидкостная (КЖ), газо-жидкостная хроматография (ГЖХ), планарная хроматография (ПХ) на пластинках с хиральными сорбентами.

При этом мы считаем, что для исследований по выделению и разделению энантиомеров, должна развиваться тонкослойная хроматография, а затем уже применять другие методы, так как этот метод более доступен, нагляден и прост в исполнении. Нами выбраны оптимальные условия разделения и определения оптимальных изомеров методом тонкослойной хроматографии разных лекарственных препаратов.

AbsN_16

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ

[1]Пахомова О. А., [1]Коренман Я.И., [2]Мокшина Н.Я., [1]Нифталиев С.И.

[1]Воронежская государственная технологическая академия, pakhomchik@mail.ru
[2]Военный авиационный инженерный университет, Воронеж

Аминокислоты относятся к важнейшим биологически активным соединениям, нарушение содержания которых в организме человека является одной из причин возникновения патологических процессов, дисфункций различных органов. В настоящее время заменимые и незаменимые аминокислоты получают в виде биологически активных добавок,

витаминных комплексов, белковых смесей, содержащих одну или несколько аминокислот. В связи с возросшими объемами фальсификации синтетических терапевтических средств необходима разработка легкоосуществимых и экономически целесообразных способов определения аминокислот в составе фармацевтических препаратов. Эта задача относится к одной из приоритетных в аналитической химии, ее решение возможно с применением экстракции гидрофильными растворителями и последующего анализа концентрата методом капиллярного электрофореза.

Для разработки способа определения лизина, тирозина, аланина и глицина в препарате «Альвезин» (ООО «Алтайвитамины») изучена экстракция этих аминокислот из водных растворов смесью гидрофильных растворителей (бутиловый спирт – этилацетат – ацетон). Такие растворители и их смеси имеют известные преимущества по сравнению с гидрофобными растворителями: повышенная растворяющая способность по отношению к аминокислотам, возможность определения аминокислот в экстракте электрофоретическим методом. Капиллярный электрофорез отличается высокой точностью определений, экспрессностью, малым расходом реактивов.

Обязательное условие применения гидрофильных растворителей в качестве экстрагентов – насыщение водной фазы электролитом, снижающим растворимость распределяемых соединений в воде в результате гидратации. Установлено, что сульфат лития – наиболее эффективный высаливатель аминокислот, при этом практически нерастворим в применяемых экстрагентах.

Водный раствор смеси аминокислот (лизин, тирозин, аланин, глицин) готовили из навески препарата «Альвезин», отфильтрованный раствор подкисляли (pH=5,5–6,0) и насыщали сульфатом лития. К водно-солевому раствору аминокислот добавляли зкстрагент – смесь гидрофильных растворителей. Полученный концентрат анализировали методом капиллярного электрофореза (установка «Капель-105» с источником высокого напряжения положительной полярности). Содержание аминокислот определяли с помощью встроенного фотометрического детектора (λ=254 нм). Запись и обработку полученных данных осуществляли с применением программного обеспечения «МультиХром». Анализ проводили при напряжении +23 кВ и температуре 30°С. Для разделения лизина, тирозина, аланина и глицина в капилляре в качестве добавки к фоновому электролиту применяли боратный буферный раствор (pH = 9,18). При таком значении pH аминокислоты находятся в виде анионов и таутомеров с биполярной ионизированной структурой, поэтому возможно получение электрофореграммы с четким разрешением.

Коэффициенты распределения и степень извлечения аминокислот вычисляли по известным уравнениям. Максимальные коэффициенты распределения достигаются при соотношении компонентов в смеси бутиловый спирт – этилацетат – ацетон, равном 6:1:3. При однократной экстракции в установленных условиях степень извлечения лизина, тирозина, аланина и глицина достигает 97 – 98 %.

AbsN_1

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ МОЛОКА И МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Пашкова Г.В.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, galinap@igc.irk.ru

Содержание и соотношение минеральных веществ в молоке и молочных продуктах в значительной степени определяют их пищевую ценность [1]. Широко используемые методы элементного анализа молока, такие как атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), атомно-эмиссионная спектрометрия и масс-спектрометрический анализ с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП и ИСП-МС), традиционно включают сухое или мокрое озоление органической матрицы. Проблемы, возникающие при использовании упомянутых методов определения элементов в молоке, обусловлены присутствием молочного жира, плохо поддающегося разложению, низкими содержаниями многих микроэлементов в молоке в сочетании с высокими содержаниями щелочных и щелочноземельных металлов, хлора и фосфора. Среди методов, позволяющих проводить недеструктивный анализ молока, следует

отметить рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Метод РФА не получил еще широкого распространения при определении элементов в молоке, однако имеет потенциал, так как высушенные образцы могут быть проанализированы без какой-либо химической обработки, а аппаратура для его применения доступна. Цель настоящей работы заключалась в разработке методики определения элементов Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и Br в молоке и молочных продуктах. Измерения были выполнены на спектрометре с волновой дисперсией (ВД РФА) S4 Pioneer (Bruker, AXS). Жидкие пробы молока и молочных продуктов были предварительно лиофилизированы, затем сухие порошки спрессованы в излучатели массой 4 г. Для построения градуировочной функции использовали стандартные образцы (СО) растительных материалов, органическая матрица которых близка к матрице молочных продуктов, и диапазон концентраций определяемых элементов в них покрывает возможные вариации содержаний большинства элементов в анализируемых продуктах. Также в градуировочную выборку был включен СО сухого молока IAEA-153. Для учета матричных эффектов был применен способ, основанный на степенной функции отношения интенсивности флуоресценции к интенсивности некогерентно рассеянного первичного излучения. Для контроля правильности результатов ВД РФА был использован СО сухого молока A-11 (IAEA). В качестве метода сравнения при определении содержаний элементов P, S, K, Ca, Zn, Rb и Sr был применен вариант РФА с полным внешним отражением (ПВО). Для РФА ПВО пробы молока и молочных продуктов были переведены в раствор путем кислотного разложения и измерены на спектрометре S2 Picofox (Bruker AXS). Содержания элементов определяли способами внешнего и внутреннего стандарта. Величины относительного стандартного отклонения (ОСО), характеризующие разброс между результатами ВД РФА и РФА ПВО с внешним стандартом составили (%): для P – 12, K – 19, Ca – 12, Zn – 9, Rb – 7, Sr – 8. Величины ОСО между результатами ВД РФА и РФА ПВО с внутренним стандартом составили (%): для P – 17, S – 12, K – 22, Ca – 12, Zn – 21, Rb – 10, Sr – 24. Приведенные величины ОСО обеспечивают погрешность определения элементов меньшую или сопоставимую с величинами межлабораторной воспроизводимости результатов определения минеральных веществ различными методами в пищевых продуктах [1].

Литература

1. Химический состав российских продуктов питания: Справочник / под ред. И.М. Скурихина, В.А. Тутельяна. – М.: ДеЛи принт, 2002. – 236 с.

AbsN_207

АНАЛИЗ СОСТАВА ПРОДУКТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КЕТОНОВ НА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Первова М.Г., Мехаев А.В., Саморукова М.А., Пестов А.В., Ятлук Ю.Г.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург,
pervova@ios.uran.ru

Поиск каталитических систем на основе платиновых металлов - актуальная задача современной химии. Экстенсивный поиск характера действия катализаторов различного типа неразрывно связан с серьезными аналитическими исследованиями. Целью данной работы являются аналитические аспекты работы по поиску эффективных каталитических систем SiO_2-хитозан-Pd, и исследование их действия в реакции гидрирования кетонов.

Для создания катализаторов поверхность оксида кремния модифицировали хитозаном, осаждая его из уксуснокислого раствора добавлением щелочи. Далее на полученную подложку сорбировался палладий из этанольного раствора хлористого палладия с последующим восстановлением металла. Гидрирование кетонов проводилось в жидкой фазе при атмосферном давлении.

Аналитические исследования проводили с использованием газо-жидкостного хроматографа Agilent GC 7890A с масс-спектрометрическим детектором MS 5975C Inert XL и колонкой HP-5MS. Масс-спектры записывали в режиме электронной ионизации. Данные по восстановлению приведены в Таблице 1.

Таблица 1.

№	Субстрат	Растворитель	Марка оксида кремния	Конверсия спирта, %
1	ацетофенон	толуол	БС-50	20
2	ацетофенон	ацетонитрил	БС-50	15
3	ацетофенон	диоксан	БС-50	6
4	ацетофенон	этанол	БС-50	6
5	ацетофенон	этанол	БС-100	70
6	ацетофенон	этанол	10-20 нм	97
7	2-оксиацетофенон	этанол	БС-100	0
8	4-оксиацетофенон	этанол	БС-100	0
9	4-метоксиацетофенон	этанол	БС-100	28
10	N,N диметиламиноацетофенон	этанол	БС-100	0
11	4-фенилацетофенон	этанол	БС-50	1
12	4-гексилацетофенон	этанол	БС-50	0
13	4-бромацетофенон	этанол	БС-50	62
14	4-ацетилбензонитрил	этанол	БС-50	10

Как видно из представленных данных, характер среды существенно влияет на эффективность процесса. Предпочтителен неполярный растворитель. Увеличение площади поверхности значительно повышает активность катализатора даже в полярном растворителе. Окси-, амино- и алкильные группы ингибируют процесс. Метокси-, циан- и фенилзамещенные ацетофеноны восстанавливаются значительно хуже. Наиболее интересный процесс имеет место в случае 4-бромацетофенона. В продуктах гидрирования обнаружено 62% 1-фенилэтанола и 20% этилбензола, т.е. имеет место не только восстановительное дебромирование, но и полное восстановление карбонильной группы в метиленовую.

Таким образом, газожидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием в представленном случае позволяет однозначно решить вопросы направления каталитического процесса.

Работа выполнена при фин. поддержке гранта Президента РФ МК-1119.2009.03.

AbsN_261

БИОСЕНСОРНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

Перевертайло Н.Г.[1], Данилов В.С.[2], Мажуль М.М.[2], Дедов А.Г.[1]

[1]*РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, Москва, genchem@gubkin.ru; zgodko@rambler.ru;*
[2]*МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва*

Разработан биосенсорный метод для определения органических и металлорганических соединений в гомогенных и гетерофазных углеводородных и водно-органических средах. В качестве чувствительного элемента в работе был использован генно-инженерный штамм *Escherichia coli,* трансформированный плазмидой, содержащей *lux*-оперон *CDABE* из люминесцентных морских бактерий *Photobacterium leiognathi* (биосенсор “Эколюм”).

Критерием воздействия химических веществ на биосенсор являлось изменение интенсивности люминесценции биосенсора под воздействием химических соединений,

содержащихся в анализируемой пробе по сравнению с раствором, не содержащим «токсичных» для люминесцентных морских бактерий веществ.

Ранее нами было показано, что изучаемый биосенсор может быть использован для определения соединений железа в органических и водно-органических средах [1,2].

В данной работе исследованы возможность определения соединений марганца с использованием данного биосенсора, а также влияние соединений железа при определении марганца.

Определено влияния соединений железа (сульфат железа (II), ферроцен) и соединений марганца (циклопентадиенитрикарбонилмарганца (ЦТМ), сульфата марганца (II)) на интенсивность люминесценции биосенсора в модельных водно-органических смесях «этанол-вода», «пропанол-вода», «гексан-вода», «толуол-гексан-вода», «этанол-гексан-вода», «толуол-этанол-вода» и др..

Изучено действие как органических компонента водно-органических смесей на интенсивность люминесценции биосенсора, так и соединений железа и марганца в присутствии органических соединений.

Проведены сравнительные исследования влияния сульфата марганца и сульфата железа, ЦТМ и ферроцена на интенсивность люминесценции биосенсора.

Получены концентрационные калибровочные кривые для определения соединений железа и марганца в гомогенных и гетерофазных системах, а также зависимости изменения интенсивности люминесценции биосенсора от содержания тяжелых металлов (железо и марганец) при их совместном присутствии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект РФФИ 07-03-00858-а), а также Минобразования (гос. контракт П 2267 от 13.11.2009г.).

Литература

1. Дедов А.Г., Данилов В.С., Перевертайло Н.Г. , Мажуль М.М. , Кузнецова О.В. , Бубело О.Н. //Химическая технология. 2009. Т.10. №7, С.443-447.
2. Данилов В.С., Перевертайло Н.Г., Мажуль М.М., Кузнецова О.В. , Дедов А.Г. //Химическая технология. 2009. Т.10. №10, С.631-635.

AbsN_60

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА ЧИСТЫХ ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ФОТОДИОДНОЙ РЕГИСТРАЦИЕЙ

А.М. Петров, В.Б. Барановская, Ю.А. Карпов

ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, analytica@giredmet.ru

Основным и самым доступным методом анализа чистых цветных и редких металлов является дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия (ДАЭА), которая обеспечивает нижние границы определяемых содержаний на уровне 10^{-4}-10^{-3} % масс. Для снижения пределов определения применяют химическое концентрирование примесей (химико-спектральный анализ).

Появление Многоканального Анализатора Эмиссионных Спектров (МАЭС) позволило модернизировать спектральную аппаратуру и усовершенствовать методики ДАЭА.

В рамках данной работы на примере анализа чистых In, Ga, Cd, Al и Cu разработан общий подход к модернизации методик ДАЭА. Выбраны размеры и форма электродов для обеспечения фракционного и полного выгорания пробы. Установлено, что при анализе алюминия и меди использование тонкостенных электродов приводит к значительному сокращению времени экспозиции. Выбраны длины волн аналитических линий элементов. Показана возможность одновременного использования нескольких аналитических линий в рамках одной методики, что повышает точность и достоверность результатов.

Оценены пределы обнаружения следующих элементов: алюминия, висмута, галлия, железа, золота, индия, кремния, магния, марганца, меди, олова, свинца, серебра, таллия, хрома, цинка. Показана возможность снижения их в 2-5 раз для ряда элементов (алюминия, висмута, железа, магния, олова, свинца, хрома) по сравнению со стандартизованными методиками.

Исследованы кривые испарения элементов, позволяющие учитывать индивидуальный характер поступления атомов пробы в плазму дуги.

Оценены пределы определения по 3S-критерию. Показана возможность определения примесных элементов на уровне 10^{-4}-10^{-5} % масс.

Дополнительная обработка спектра позволяет добиться дальнейшего снижения пределов определения, в частности, за счет применения усовершенствованных алгоритмов вычислений. В большинстве случаев полученные результаты оказываются близкими по чувствительности определения к химико-спектральным методикам.

По результатам исследований проведена унификация методик и собран статический массив данных для метрологических характеристик новых методик ДАЭА.

Приведены результаты межметодного сравнительного анализа In, Ga, Cd, Al и Cu. В качестве методов сравнения использованы атомно-абсорбционная спектрофотометрия и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Проведена метрологическая аттестация разработанных методик в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563-2003.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ для поддержки молодых российских ученых МК-3021.2009.3 и ведущих научных школ НШ-4119.2010.3 и Роснауки ГК 02.552.11.7067, ГК 01.648.11.3008

AbsN_35

РАЗДЕЛЕНИЕ И ОБНАРУЖЕНИЕ КАТИОНОВ HG(II), CD(II), PB(II) И CU(II) МЕТОДАМИ ОДНОМЕРНОЙ ВОСХОДЯЩЕЙ ПЛОСКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНА

Петрова Ю.Ю., Зольников Ю.А.

Сургутский государственный университет, г.Сургут, yyp.71@mail.ru

В данной работе изучено влияние гексаметилендиамина (ГМДА) на характеристики разделения катионов металлов методами одномерной восходящей ТСХ и бумажной хроматографии (БХ), используемыми в аналитической химии [1]. ГМДА используют для получения химически модифицированных бумажных сорбентов, так называемых ГМДА-фильтров, на которых сорбционно-каталитическим методом определяют медь(II) [2]. В качестве носителей для плоскостной хроматографии были выбраны пластины Sorbfil и Silufol (для ТСХ) и полоски из фильтровальной бумаги (с синей лентой, для БХ), а в качестве модельной смесь, содержащую ацетаты меди(II), свинца(II), кадмия(II) и нитрат ртути(II).

ГМДА добавляли в подвижную фазу (ПФ), на стартовую линию, а также импрегнировали в бумагу с парафином и окисленным атактическим полипропиленом (ОАПП).

На пластинах Sorbfil (ПФ: *н*-бутанол:1,5М HCl в соотношении 5:1 по об.) добавление ГМДА в ПФ практически не изменяет вид хроматограммы (Pb < Cu < Cd ≤ Hg в порядке увеличения R_f), но уменьшает значения R_f для ртути(II), меди(II) и кадмия. При добавлении ГМДА на стартовую линию кадмий и ртуть не проявляются после опрыскивания пластины иодидом калия. Возможно порядок нанесения реагентов, а значит и порядок комплексообразования на носителе оказывает существенное влияние на взаимодействие катионов ртути(II) и кадмия(II) с проявителем иодидом калия. Можно предположить, что комплексы ртути(II) и кадмия(II) с ГМДА, образующиеся на ТСХ до продвижения подвижной фазы, более прочные, чем с иодидом, поэтому окрашенных зон в этом случае не наблюдали. Добавление ГМДА в ПФ увеличивает эффективность разделения для всех металлов, так как соответствующие значения факторов разделения α отличаются от 1 более чем в 2-3 раза.

На полосках фильтровальной бумаги (ПФ: ацетон:1,5М HCl:H_2O в соотношении 87:8:5 по об.) последовательность проявленных зон исследуемых катионов такая же как на пластинах

Sorfil, но подвижность (R_f) ртути(II) и особенно свинца(II) выше, хотя его зона заметно размыта. Добавление ГМДА и в ПФ и на линию старта заметно не меняет вид хроматограмм, полученных на бумаге. Можно отметить лишь небольшое увеличение R_f для ртути(II), что приводит к повышению в 2-3 раза эффективности разделения меди(II), свинца(II) и ртути(II). Заметна разница в случае импрегнирования ГМДА с парафином и ОАПП: подвижность свинца(II) и ртути(II) заметно уменьшается, а кадмия(II) возрастает, так что свинец(II) практически остается на линии старта, а кадмий(II) поднимается на линию фронта ПФ. Это приводит к значительному увеличению эффективности разделения металлов исследуемой смеси, кроме пары медь(II) – ртуть(II): $\alpha_{Pb/Cu}$ увеличивается в 30 раз, $\alpha_{Pb/Cd}$ – в 9000 раз, $\alpha_{Cu/Cd}$ – в 200 раз, $\alpha_{Hg/Cd}$ – в 600 раз, $\alpha_{Pb/Hg}$ – в 20 раз. В случае с ОАПП ртуть(II) на бумаге не обнаружили, возможно, по причине ее связывания с карбоксильными и карбонильными группами полимера.

Литература

1. Основы аналитической химии. Практическое руководство / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высш. шк., 2001. С. 156-167.
2. M.K.Beklemishev, Yu.Yu.Petrova, I.F.Dolmanova. Sorption-catalytic testing of copper on a paper-based sorbent with attached alkylamino groups // Analyst. 1999. V.124. № 10. P.1523-1527.

AbsN_115

МЕТОДОЛОГИЯ АНАЛИЗА ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ПОДТВЕРЖДЕНИЯ СООТВЕТСТВИЯ

Пикула Н.П., Слепченко Г.Б.

НИУ Томский политехнический университет, г.Томск, microlab@tpu.ru

Принятые в России Федеральный закон «О техническом регулировании», подзаконные акты и технические регламенты на пищевые продукты устанавливают обязательный и добровольный характер подтверждения соответствия, формами последнего являются обязательная сертификация и декларирование соответствия. По постановлению Правительства РФ, вступившего в силу с 15.02.2010 г., основные группы пищевых продуктов и продовольственного сырья включены в единый перечень продукции, подтверждение соответствия которой осуществляется в форме принятия декларации о соответствии.

Испытательные лаборатории, работающие для целей подтверждения соответствия, обязаны использовать только аттестованные и стандартизованные методики анализов, удовлетворяющие метрологическим требованиям. Назначаемые разработчиками методик приписанные характеристики погрешностей и нормативы контроля качества результатов анализов могут служить основными критериями не только для оценки соответствия испытуемой продукции требованиям технических регламентов и нормативных документов, но и для контроля качества продукции и ее безопасности.

При разработке методик выполнения измерений, используемых для анализов проб пищевых продуктов и продовольственного сырья, следует ориентироваться на обязательные требования, установленные в технических регламентах, национальных стандартах и санитарных правилах и нормах, поскольку они позволят определить не только область действия методики, но и диапазоны измерений. Эти требования определяют политику в плане организации эксперимента при наборе статистического материала на этапе оценивания метрологических характеристик методики, а также при контроле качества результатов анализа при использовании методики в конкретной лаборатории.

В методе вольтамперометрии существуют свои особенности при проведении эксперимента и расчетов на этапе разработки методик. Это связано с большим разнообразием выпускаемых компьютеризированных вольтамперометрических анализаторов, каждый из которых может реализовывать два и более режима регистрации аналитических сигналов. Каждый анализатор может быть оснащен электродами различных типов. Во многих анализаторах используются одновременно три ячейки со своим набором электродов. Все это значительно расширяет количество варьируемых факторов, что необходимо учитывать. Аттестованные методики, внесенные в Федеральный Реестр методик выполнения измерений, допущенных к применению в сферах государственного регулирования, являются исходной

базой для их стандартизации в ранге ГОСТ Р. Всеобщее применение национальных стандартов обязывает использование разработок ученых и практиков основных школ электрохимиков России, которые разрабатывают методики и изготавливают приборы. Введенные в действие шесть национальных стандартов на вольтамперометрические методы определения различных элементов в пищевых продуктах, напитках и питьевых водах показывают обобщение большого разнообразия режимов работы вольтамперометрических анализаторов и используемых типов электродов, а также способов предварительной подготовки проб анализируемых объектов.

AbsN_4

ИНФОРМАЦИОННО-ПОИСКОВАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО-ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ

Подолина[1] Е.А., Рудаков[1] О.Б., Селеменев[2] В.Ф., Рудакова[3] Л.В.

[1]*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж*, robi@vmail.ru
[2]*Воронежский государственный университет, Воронеж*
[3]*Воронежская государственная медицинская академия, Воронеж*

Обсуждена совместимость экстракционных систем, применяемых в жидкостно-жидкостной экстракции с потенциометрическими, вольтамперометрическими, спектрофотометрическими и жидкостнохроматографическими методами определения фенолов. Проанализированы физико-химические свойства (поверхностное и межфазное натяжение, коэффициент проницаемости, диэлектрическая проницаемость, вязкость, плотность, показатель преломления и др.) 250 гидрофобных, гидрофобно-гидрофильных и гидрофильных одинарных и бинарных систем, зарекомендовавших себя как эффективные экстрагенты в жидкостно-жидкостной экстракции применительно для пробоподготовки и определения электрохимическими, спектрофотометрическими и хроматографическими методами.

Составлена электронная база данных, включающая не только экстракционные и аналитические свойства систем растворителей, но и коэффициенты распределения фенолов между водной (водно-солевой) и органической фазой. Определены критерии оптимальности и правила поиска оптимальных решений, которые положены в основу прототипа информационно-поисковой системы (ИПС), позволяющей оценивать оптимальность той или иной экстракционной системы в решении конкретных аналитических задач.

В алгоритмы ИПС заложено применение обобщенных критериев и обобщенных целевых функций, учитывающих изменение частных критериев и частных функций при варьировании природы и состава растворителей, входящих в экстракционную систему; изменение граничных условий и коэффициентов веса, налагаемых тем или иным конкретным методом анализа на величину оптимизируемых физико-химических характеристик экстракционной систем.

С применением разработанной ИПС был проведен рейтинг индивидуальных и смешанных растворителей в качестве экстракционных систем (с добавкой и без добавки высаливателей) для их использования в экстракционно-спектрофотометрического, экстракционно-электрохимического и экстракционно-хроматографического определения низших фенолов и высокогидрофобных алкилфенолов.

Наиболее высокий рейтинг применительно к большинству инструментальных методов анализа имеют гидрофильные бинарные смеси вода – ацетонитрил, вода – изопропанол, вода – диоксан в присутствии сульфата аммония. Установлено, что бинарная смесь вода – ацетонитрил может быть эффективно использована для низкотемпературной экстракции без высаливателя.

С учётом оптимизационных процедур предложены усовершенствованные способы определения микроколичеств фенола и его производных в различных средах, в том числе в строительных материалах, пищевой продукции и лекарственных средствах.

Литература
1. Рудакова Л.В., Подолина Е.А., Рудаков О.Б // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, Вып. 2. – С. 177-190.
2. Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Фан Винь Тхинь, Рудакова Л.В. // Журн. аналит. химии. – 2010. – Т. 65, № 2. – С.

AbsN_109

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКАЯ МУЛЬТИСЕНСОРНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ В СМЕШАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Полуместная К.А.*, Паршина А.В., Бобрешова О.В., Янкина К.Ю.

*Воронежский государственный университет, Воронеж, *polumestny@mail.ru*

Разработана потенциометрическая мультисенсорная система для определения лекарственных веществ в водных растворах, содержащих хлориды калия и натрия. Массив сенсоров включает новый перекрестно чувствительный ПД-сенсор [1], аналитическим сигналом которого является потенциал Доннана на границе ионообменный полимер/ исследуемый раствор электролита, на основе перфторированных сульфокатионитовых полимеров (ПСП) в калиевой форме I, калий-селективный электрод II, натрий-селективный электрод III и хлоридсеребрянный электрод сравнения IV. Разработанная потенциометрическая мультисенсорная система [2] позволяет проводить количественный анализ многокомпонентных растворов электролитов в отличие от большинства известных потенциометрических мультисенсорных систем, позволяющих осуществлять только полуколичественный анализ.

Для оценки стабильности, чувствительности и селективности сенсоров I, II, III к определяемым компонентам использованы критерии, предложенные в [3]. Для расчета концентраций компонентов использовали методы многомерного регрессионного анализа. Исходными данными для вывода уравнений многомерной калибровки были значения откликов сенсоров I, II, III, измеренных относительно электрода сравнения IV в смешанных водных растворах новокаин гидрохлорид, хлориды калия и натрия NovHCl+KCl+NaCl. Индивидуальные концентрации компонентов в исследуемых смешанных растворах варьировались от 10^{-4} до 10^{-2} М. Для расчета концентраций компонентов в данных растворах использовали систему уравнений:

$$\begin{cases} E_{I} = -122 + 14 \cdot pNovH + 16 \cdot pK + 21 \cdot pNa - 5 \cdot pNovH \cdot pK - 5 \cdot pNovH \cdot pNa - 5 \cdot pK \cdot pNa, \\ E_{II} = 359 - 41 \cdot pK, \\ E_{III} = -90 + 15 \cdot pNovH + 14 \cdot pK + 30 \cdot pNa - 9 \cdot pNovH \cdot pNa - 9 \cdot pK \cdot pNa. \end{cases}$$

Относительная погрешность определения концентраций ионов новокаина, калия и натрия в исследуемых смешанных растворах не превышала 10%. Время анализа составляло 7-10 минут. Аналогичные исследования были проведены для водных растворов лидокаина.

Поскольку растворы местных анестетиков новокаина, лидокаина по своим физико-химическим и электрохимическим свойствам близки к свойствам таких наркотических веществ как промедол, то исследованные системы можно рассматривать как модельные для анализа наркотических препаратов.

Авторы выражают благодарность к.х.н. зав. лабораторией мембранных процессов ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург, Россия) Тимофееву Сергею Васильевичу за предоставление образцов ПСП мембран, трубок, стержней. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-03-97505 р_центр_а.

Литература
1. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Агупова М.В., Тимофеев С.В. Пат. 2376591 РФ. № 2008130748; заявл. 24.07.08; опубл. 20.12.09; бюл. № 35, 6 с.
2. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Тимофеев С.В., Полуместная К.А. Пат. 87260 РФ. № 2009115481; заявл. 23.04.2009, опубл. 27.09.2009; бюл. № 27, 2 с.
3. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 2. С. 141-150.

AbsN_269

ГИДРОФИЛЬНЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ И ПОЛЯРНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ В ФЕРМЕНТАТИВНЫХ МЕТОДАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯХ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Поляков А.Е., Шарапова В.Ю., Мугинова С.В., Шеховцова Т.Н.

Московский государственный университет имени М.В, Ломоносова, химический факультет, Москва, a.e.polyakov@gmail.com

Изучена кинетика окисления двух модельных субстратов пероксидаз, выделенных из корней хрена и шелухи сои (гваякола и *о*-хлорфенола), *трет*-бутилгидроперокси-дом (*t*-BuOOH) в водных средах с различным содержанием гидрофильной ионной жидкости (ИЖ) (тетрафторборатов 1-бутил-3-метилимидазолия - [BMIm][BF_4]), или N-бутил-4-метилпиридиния - [BMPy][BF_4]) и полярного органического растворителя (диметилсульфоксида (ДМСО) или ацетонитрила). Активность ферментов контролировали спектрофотометрическим методом, регистрируя изменение во времени поглощения продуктов пероксидазного окисления гваякола и *о*-хлорфенола при 470 и 415 нм соответственно. Влияние растворителей ионной и молекулярной природы на активность ферментов в указанных индикаторных реакциях оценивали, рассчитывая соотношение активностей биокатализаторов в смешанной среде и в водном буферном растворе.

Нами показано, что каталитическая активность обеих растительных пероксидаз в изученных индикаторных реакциях существенно зависит от природы и содержания ИЖ и органического растворителя в реакционной смеси, а также от источника биокатализатора и природы фенольного субстрата.

Отличительная особенность пероксидазного катализа в присутствии ИЖ по сравнению с таковым в смешанных средах (вода-ДМСО, вода-ацетонитрил) заключается в возможности проведения обеих индикаторных реакций в среде с малым содержанием воды (<20 об.%). При этом в присутствии более 40 об.% ДМСО или ацетонитрила фенольные субстраты не окисляются. Эффективность превращения *о*-хлорфенола в среде 80 об.% [BMIm][BF_4] выше в присутствии пероксидазы хрена, в то время как соевый фермент предпочтительнее использовать в реакции окисления гваякола. Скорость превращения фенольных субстратов выше при введении в индикаторные реакции имидазолиевой ИЖ. Важную роль в ферментативном процессе играют природа и концентрация буферного раствора как сорастворителя ИЖ.

В результате проведенных систематических исследований установлены оптимальные составы реакционных сред вода - органический растворитель, ИЖ – вода и концентрации компонентов обеих индикаторных реакций. Разработаны методики определения гваякола и *о*-хлорфенола по реакциям их окисления *t*-BuOOH, катализируемым пероксидазами сои и хрена с $c_н$ 0,1 и 1,5 мкМ соответственно.

Объём проведенных нами на сегодняшний день исследований пока не позволяет выявить четкую корреляцию между каталитической активностью растительных пероксидаз и физико-химическими свойствами изученных растворителей (log*P*, ε и др.). Тем не менее, полученные экспериментальные данные убедительно демонстрируют перспективность использования гидрофильных ИЖ в качестве реакционной среды для ферментативного определения классических фенольных субстратов пероксидаз в водно-органических растворах с малым содержанием воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №09-03-00823-а).

AbsN_93

РАЗРАБОТКА НОВЫХ АЛГОРИТМОВ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ БИОЛОГИЧЕСКИХ ТКАНЕЙ, ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НАНО- И МИКРОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА

Поморцева Е.Л.[1], Козицина А.Н.[2]

1Уральский государственный экономический университет, Екатеринбург,

[2] *ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», Екатеринбург,* kozitsina@mail.ustu.ru

Наночастицы способны вызывать в организме окислительный стресс, рассматриваемый как один из значимых факторов патогенеза нейродегенеративных заболеваний, таких как болезнь Альцгеймера, эпилепсия, рассеянный склероз и многих других. Проведена адаптация известного потенциометрического метода определения антиоксидантной активности биологических образцов [1] к анализируемому материалу (гомогенат легкого крысы), включавшая в себя подбор концентраций веществ медиаторной системы. Оптимальное соотношение ее компонентов оказалось равно $K_4[Fe(CN)_6]:K_3[Fe(CN)_6]=10^{-4}:10^{-2}$.

Изучено влияние наночастиц Fe_3O_4 различного диаметра (10 нм, 50 нм, 1000 нм) на изменение антиоксидантной активности гомогената легкого крысы.

Рис.1 *Зависимость изменения АОА гомогената крыс от размера наночастиц магнетита.*

Наночастицы магнетита получали методом соосаждения солей хлорида железа (II) и (III) гидроксидом аммония. После этого проводили интратрахеальную инстилляцию водных суспензий, концентрация оксида железа в которых составляла 2 мг/мл для каждого размера наночастиц. Спустя 24 часа частицы отделяли от ткани центрифугированием. Был проведен подбор скорости центрифугирования для полного осаждения частиц магнетита (20000 об/мин). Далее измеряли антиоксидантную активность (АОА) гомогената легкого крыс (рис. 1).

Показано, что воздействие частиц магнетита с меньшим диаметром (10 нм, 50 нм) приводит к окислительному стрессу, что характеризуется снижением АОА образцов относительно контрольного. Наночастицы Fe_3O_4 размером 1 мкм инициировали незначительный оксидантный стресс.

Автор выражает глубокую признательность д.б.н., проф. Б.А. Кацнельсону, д.х.н., проф. Х. З. Брайниной за внимание и обсуждение результатов

Литература

1. Brainina Kh.Z., Alyoshina L.V., Gerasimova E.L., Kazakov Ya.E., Ivanova A.V., Beykin Ya.B. New Electrochemical Method of Determining Blood and Blood Fractions Antioxidant Activity / Electroanalysis Volume 21 Issue 3-5, Pages 618 - 624

AbsN_214

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ И ИОННОГО СОСТАВА СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА СОСТОЯНИЕ РАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Попова Т.В, Щеглова Н.В.

Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, tvpopova@marsu.ru

Необходимость поддержания постоянства ионной силы и ее влияние на равновесные процессы подчеркивается во всех работах по определению равновесных констант, но авторы обычно никак не обосновывают выбор ионной силы определенной величины и в литературе практически отсутствуют исследования для подбора оптимальной величины ионной силы при изучении конкретных равновесных процессов. На динамику равновесных процессов в реальных системах значимо влияет и ионный состав нейтрального электролита. При вариации природы и концентрации нейтрального электролита происходит изменение коэффициентов активности, а, следовательно, и концентрационных констант равновесия [1,2].

В нашей работе показано влияние ионной силы и ионного состава нейтрального электролита на равновесные процессы в растворах слабых многоосновных кислот методом потенциометрического титрования [3]. В качестве объектов исследования были выбраны этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА) и окситилидендифосфоновая (ОЭДФ) кислоты, анионы которых являются полидентатными лигандами и образуют комплексные соединения хелатного типа.

Установлено влияние ионной силы на смещение протолитических равновесий во всех буферных областях, причем в первых буферных областях, где диссоциация слабого электролита значительна (pk диссоциации в пределах 2,0-3,5) это влияние существенно меньше, чем в последующих буферных областях, для которых pk диссоциации ≥7. Влияние ионной силы и ионного состава нейтрального сильного электролита (KCl или KNO_3) на численные значения констант диссоциации более значительно при высоких ионных силах, начиная с I=0,5. Графические зависимости $\lg k_i = f(\sqrt{I})$, в основном, имеют форму кривых с минимумом.

Изучение реакций образования ЭДТА-комплекса Cu(II) и ОЭДФ-комплекса Ni(II) проводили в условиях изменяющейся от 0,01 до 4,0 ионной силы, создаваемой растворами KCl или KNO_3. Исследования проводили параллельно спектрофотометрическим методом в видимой области спектра [4] и методом потенциометрического титрования. Показано, что изменение ионной силы растворов в указанном диапазоне не влияет на характер электронных спектров поглощения, величины оптической плотности и интервал значений pH комплексообразования. Численные значения логарифмов констант устойчивости (lgβ) депротонированных комплексов практически не изменяются при увеличении ионной силы до 1,0 моль/л и увеличивается при возрастании её до 2,0 моль/л, причем, устойчивость таких комплексов несколько выше в хлоридных растворах по сравнению с нитратными. Для монопротонированных комплексов на графике зависимости $\lg\beta = f(\sqrt{I})$ имеется минимум при I=0,5 для ЭДТА-комплекса Cu(II) и при I=1,5 для ОЭДФ-комплекса Ni(II).

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию (Темплан НИР ГОУВПО “МарГУ” на 2010-2012 гг.)

Литература

1. Bhattacharyya A., Lahiri S.C/// J. Jndian Chem. Soc. 1981. Vol.58,№7,P.706-709.
2. Бек М., Надыпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами.- М.:Мир, 1989.-411с.
3. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах.-М.-Л.:Химия, 1964.- 380с.
4. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах.- М.:Мир, 1965.- 410с.

AbsN_105

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СХЕМЫ ПОСТАДИЙНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ФОРМ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ПОЧВ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Пройдакова О.А., Васильева И.Е.

Учреждение Российской академии наук Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН, Иркутск, proyd@igc.irk.ru

Природное многообразие форм нахождения химических элементов в почвах и донных отложениях (ДО) привело к разработке большого числа методических приемов их выделения и изучения. Наиболее распространенным является химический фазовый анализ, включающий последовательную экстракцию металлов из одной навески и их определение во фракциях каким-либо инструментальным методом.

Одним из важнейших компонентов почв и донных отложений, определяющих поведение многих металлов, является органическое вещество (ОВ), которое в основном представлено гуминовыми (ГК) и фульвокислотами (ФК), обладающими различными свойствами, что существенно отличает их участие в миграции элементов. Металлы с ФК образуют хорошо растворимые соединения, с которыми переносится более половины мигрирующей массы, поэтому ФК являются источником пополнения фонда подвижных соединений. Элементы, входящие в состав ГК, аккумулируются в твердой фазе почв, прочно связаны с высокодисперсными минеральными компонентами почв, и являются источником вторичного техногенного загрязнения.

В настоящей работе показана необходимость введения в схему постадийной экстракции из почв и ДО процедуры выделения ГК и ФК.

Образцы почв и донных отложений, отобранные в различных точках Байкальского региона, содержали от 5 до 19 % $C_{орг}$. Для извлечения форм элементов, связанных с органическим веществом, использовали 30% раствор перекиси водорода. ГК и ФК выделяли из отдельной навески 0,1 N раствором NH_4OH с последующим осаждение ГК 2 % раствором HCl. Для определения содержания Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Rb, Sr и Zn в полученных экстрактах использовали методы атомной абсорбции с различными способами атомизации и атомно-эмиссионную пламенную фотометрию.

Нами усовершенствована схема [1] постадийной экстракции шести форм нахождения элементов в почвах и ДО за счет выбора группы экстрагентов и введения процедуры выделения и анализа ГК и ФК. Необходимость введения дополнительной процедуры связана с различными свойствами ГК и ФК, а их соотношение в пробе и концентрация связанных с ними металлов не зависит от общего содержания ОВ и количества элементов во фракции органического вещества. Кроме этого, концентрация металлов во фракции ОВ в некоторых случаях выше суммы содержаний металлов, связанных с ГК и ФК. Это, вероятно, обусловлено тем, что раствор перекиси водорода, используемый для извлечения связанных с ОВ металлов, способен перевести в раствор дополнительное количество ионов металлов, связанных с сульфидами и глинистыми минералами, что и завышает результаты определения металлов во фракции ОВ.

Таким образом, введение в схему проведения постадийной экстракции из почв и донных отложений процедуры выделения и анализа ГК и ФК позволяет получить более подробную информацию о формах нахождения элементов и корректнее оценить потенциальную подвижность и биологическую доступность металлов.

Литература

1. Пройдакова О. А. Совершенствование схем анализа горных пород, почв и донных отложений с использованием атомно-абсорбционной спектрометрии. Автореф. дисс. канд. хим. наук. Иркутск, 2009. 23 с.

AbsN_136

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТА

Пьянкова Л.А., Стожко Н.Ю.

Уральский государственный экономический университет, Екатеринбург, sny@usue.ru

В последние годы в качестве модификаторов электрохимических сенсоров стали использовать наночастицы металлов, что позволяет значительно снизить пределы их обнаружения, по сравнению с объемными электродами. Для определения Zn (II), Cd (II) и Pb (II) применяют модифицированные наночастицами висмута электроды. При этом используют сложный технологический процесс получения наночастиц методом газофазной конденсации (t = 800-900°C, давление – 70 Торр) и дорогостоящую аппаратуру. В связи с этим актуальным является разработка простого способа синтеза наночастиц висмута для создания на их основе сенсора с низким пределом обнаружения.

В настоящей работе предложен метод химического синтеза наночастиц висмута путем восстановления Bi (III) боргидридом натрия, в результате которого получаются частицы размером 8,5±0,9 нм. Из полученных частиц готовили суспензию для модифицирования поверхности электрода.

В качестве рабочего электрода, на который иммобилизовали наночастицы висмута, использовали толстопленочный углеродсодержащий электрод (ТУЭ) на основе углеродсодержащих чернил Lord. Выбор подложки был обусловлен тем, что электрод не требует предварительной подготовки поверхности, что дает возможность его использования в on line анализе.

Изучено влияние количества модификатора на поверхности электрода на его метрологические характеристики. Установлено, что оптимальной для модификации является суспензия, содержащая 0,0209 г/л наночастиц висмута. Увеличение количества модификатора приводит к ухудшению сенсорных свойств. Возможно, это происходит из-за агрегации частиц на поверхности, в результате чего они перестают проявлять свойства отдельных наночастиц. Сильное уменьшение количества модификатора также приводит к ухудшению сенсорных свойств, так как его не достаточно для осуществления электрохимического процесса.

Вольтамперограммы регистрировали на фоне 0.1 M CH_3COONa + 0.025 M HCl (pH 4.7). Калибровочный график в диапазоне концентраций 1-50 мкг/л имеет линейный характер с коэффициентом корреляции 0,991, 0,994 и 0,997 для цинка, кадмия и свинца соответственно. Относительное стандартное отклонение полученных результатов не превышает 8%. Пределы обнаружения ионов тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) составляют (мкг/л) 5,3 для цинка, 0,9 для кадмия и 0,6 для свинца при продолжительности концентрирования 300 с.

AbsN_129

АНАЛИЗ СОСТАВА ТРИАЦИЛГЛИЦЕРИНОВ В ПОДКОЖНОЙ ЖИРОВОЙ ТКАНИ БАЙКАЛЬСКОЙ НЕРПЫ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРО-СПРЕЙ ИОНИЗАЦИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Раднаева[1,2] Л.Д., Käkelä[3] R., Аверина[1] Е.С., Grahl-Nielsen[4] O., Пинтаева[1] Е.Ц.

[1]*Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, lrad@binm.bscnet.ru.*
[2]*Бурятский государственный университет, Улан-Удэ.*
[3]*University of Joensuu, Finland.*
[4]*University of Bergen, Norway.*

Физиологические особенности теплокровных гидробионтов, обеспечивающие их высокую адаптационную способность к различным условиям среды обитания являются предметом комплексного изучения многих научных школ. Байкальская нерпа, как замыкающее звено в трофической цепи оз. Байкал и биоиндикатор экосистемы озера, привлекает большое внимание исследователей. Определяющую роль в обеспечении существования данного биологического вида играет особенность липидного обмена, меняющегося в зависимости от биотических и абиотические факторов. Развитие современных методов анализа открывает широкие возможности для изучения сложнокомпонентных смесей природных объектов. Методом электро-спрей ионизационной масс-спектрометрии, снабженной линейной квадрупольной ионной ловушкой (Thermo Electron Corp., USA) изучено биохимическое распределение молекул триацилглицеринов (ТАГ) в подкожной жировой ткани байкальской нерпы разного возраста. Для выявления закономерностей распределения ЖК в подкожной жировой ткани исследование жирнокислотного состава проводилось послойно через 3 мм. Полученные данные были обработаны с помощью метода главных компонент (МГК) с использованием программного пакета «Sirius – 7.0» (Pattern Recognition Systems, Norway) для представления в наглядной форме данных эксперимента.

В жире байкальской нерпы было определено 37 видов молекул ТАГ в количестве более чем 0,1 мол.%. Главными кислотами, входящими в состав ТАГ являются 14:0, 16:0, 16:1, 18:0, 18:2, 18:3, 20:4, 20:5, 22:5, 22:6. Доминирующими являются ТАГ 48:2, 50:3, 50:2, 52:4, 52:3, 52:2, 54:7, 54:6, 56:8, 56:7. Эти ТАГ составляют около 50% от общего количества идентифицированных ТАГ. Анализ данных методом ГК показывает послойное изменение содержания ТАГ в жировой ткани взрослых особей также, как и для ЖК (рис. 1).

Рис.1 *Метод главных компонент. Анализ триацилглицеринов жира нерпы послойно через 3 мм от шкуры к мышцам (различные цвета для разных особей, каждый слой обозначен цифрой начиная отверхнего слоя – наиболее приближенного к шкуре и заканчивая внутренним слоем жировой ткани – наиболее приближенного к мышечной ткани животного).*

Таким образом, ЖК и образуемые ими молекулы ТАГ распределяются послойно в подкожной жировой ткани нерпы, которую можно разделить на несколько слоев (внешний, средний и внутренний, в зависимости от общей толщины жира), количественно и качественно отличающихся друг от друга.

AbsN_27

ОСОБЕННОСТИ КОНТРОЛЯ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ АТМОСФЕРЫ И ВОЗМОЖНОСТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ АППАРАТУРНО-МЕТОДИЧЕСКОЙ БАЗЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Разяпов А.З.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г.Москва, anvarazyapov@yandex.ru

Контроль качества атмосферного воздуха представляет достаточно сложную задачу и требует использования представительного комплекса аналитических методов и технических средств. Это обусловлено тем, что воздушная среда является весьма динамичной системой, характеризующейся неоднородностью мезомасштабных атмосферных процессов, оказывающих существенное влияние на пространственное распределение загрязнений. В свою очередь, загрязняющие примеси, поступающие с промышленными и автотранспортными выбросами в виде газов, паров и аэрозолей представляют собой сложную смесь веществ и характеризуются определенным “временем жизни”, свойством “старения” с последующей трансформацией в новые химические соединения в результате физико-химических реакций в атмосфере и процессов взаимодействия с подстилающей поверхностью.

В первой постановочной части доклада обсуждаются вопросы, связанные с особенностями контроля аэрозольной компоненты атмосферных загрязнений. Приведены основные микрофизические характеристики аэродисперсных систем: весовая и счетная концентрации, размеры и функции распределения частиц по размерам и др. Рассмотрены источники эмиссии и природа происхождения частиц, процессы переноса аэрозольных загрязнений. Излагаются предлагаемые автором методологические подходы и пути совершенствования аппаратурно-методической базы контроля аэрозольной составляющей атмосферных загрязнений городской среды. Описана методика пробоотбора и способы подготовки пробы частиц аэрозоля для последующего исследования состава и свойств в условиях стационарной физико-химической лаборатории. Оценены возможности оперативных методов и мобильных средств, включая и систем дистанционного зондирования для определения, например, суммарной массовой концентрации твердых взвешенных частиц или отдельных ее фракций.

Вторая часть доклада целиком посвящена описанию экспериментальных исследований и обсуждению полученных результатов. Подробно изложены применяемые средства пробоотбора и методы анализа в исследованиях по изучению массовой концентрации и химического состава частиц различной дисперсности в атмосферных загрязнениях Москвы. Эти экспериментальные исследования были проведены при непосредственном участии автора в рамках совместного проекта Департамента природопользования с Агентством охраны окружающей среды США (EPA USA) по контролю промышленных и автотранспортных выбросов. Особое внимание при этом было обращено на особенности формирования и пространственного распределения частиц аэрозольных загрязнений микронного и субмикронного диапазонов. Исследованиями было показано, что первостепенное значение приобретают проблемы отбора представительных проб аэрозолей и метрологическое обеспечение всего цикла измерений. По мнению автора, полученные результаты могут представлять определенный интерес и с точки зрения оценки процессов переноса (выпадения) загрязнений на локальных городских территориях, включая и вклад загрязняющих примесей, поступающих за счет “трансграничного” переноса от удаленных источников. Из их числа выделим, прежде всего, объекты энергетики, предприятия металлургии и металлообработки, мусоросжигательные заводы и ряд других мощных промышленных источников выбросов аэрозольных частиц.

AbsN_32

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Рахимова О.В.[1], Баянова Е.А.[1],Сёмов М.П.[2]

[1]*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И.Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ), Санкт-Петербург*

[2]*Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет, Санкт-Петербург, Петродворец*

olga-18061963@yandex.ru

Для аналитического определения элементов и нахождения термодинамических и кинетических параметров химических реакций в последнее время все более широко используются кинетические спектрофотометрические методики анализа. Нами предлагается еще один вариант кинетической спектрофотомерии для изучения динамических систем различного происхождения.

Возможности этого варианта продемонстрированы на анализе конденсирующихся продуктов гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) до и после точки гелеобразования при следующих параметрах: молярное отношение ТЭОС:H_2O=1:4, 1:6, 1:13 при pH 6 и 2. В качестве допанта в исследуемые системы вводили борную кислоту в молярных отношениях B:Si=0, 0.25 и 0.5. Данная динамическая система выбрана потому, что ТЭОС является наиболее распространенным и всесторонне изученным алкоксидом кремния, широко применяемым при промышленном золь-гель синтезе силикатных материалов, а введение борной кислоты в качестве допанта в указанные системы интересно тем, что дает возможность получить химически высокооднородные материалы.

Рис. *Результаты анализа системы ТЭОС:H_2O=1:4 при B:Si=0.5 и pH=6 после точки гелеобразования.*

В качестве индикаторной выбрана реакция кремнезема с молибдатом аммония (молибдатная реакция), продуктом которой является окрашенный β-кремнемолибденовый гетерополианион – традиционная аналитическая форма определения кремнезема. Константа скорости молибдатной реакции для ТЭОС 2,77 моль/мин, константа гидролиза ТЭОС, рассчитанная молибдатным методом - 1,00 моль/мин [1].

Использован метод описания кинетики процесса конденсации с помощью интегральных кинетических характеристик – весовых долей сильно- и слабоструктурированных ассоциатов кремнезема [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (09-03-00576-а).

Литература
1. Рахимов В.И., Рахимова О.В., Семов М.П., Шильникова М.А. // Доклады РАН. 1998. Т. 360. № 2. С. 220-223.
2. Рахимов В.И., Рахимова О.В., Сёмов М.П. Кинетика начальных стадий золь-гель процесса // Физика и химия стекла, 1999. Т. 25, № 2. С. 233-241; 2008. Т. 34, № 2. С. 207-214; 2009. Т. 35, № 2. С. 209-219.

AbsN_51

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ (ЭКСТРАКТАХ), ОСНОВАННОЕ НА АНАЛИЗЕ ВСЕГО КОНЦЕНТРАТА МЕТОДАМИ ГХ-МС И ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ЭЛЕМЕНТОВ.

А.И. Ревельский
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии, sorbent@yandex.ru

В большинстве способов анализа, в которых в пробоподготовке используется жидкостная экстракция, после упаривания экстракта анализируют лишь малую часть (0.001-0.01) полученного концентрата экстракта. При анализе жидких органических веществ на примеси объём анализируемой пробы не превышает обычно 1 мкл. В связи с этим повышаются пределы обнаружения заданных примесей, уменьшается число регистрируемых примесей и повышаются их пределы обнаружения.

Актуальным является снижение пределов обнаружения. В газовой хроматографии известны два способа, позволяющие снизить пределы обнаружения за счёт ввода в прибор большой пробы (0.1-0.2 мл) органического раствора с концентрированием примесей внутри его с последующим переводом концентрата аналитов на разделительную колонку. Существенным ограничением этих способов является проведение процессов концентрирования внутри прибора (в инжекторе или предколонке газового хроматографа с неизбежным загрязнением этих частей нелетучими компонентами проб). Мало литературных данных (или они отсутствуют) о возможности концентрирования ультраследовых количеств (10^{-14} – 10^{-10} г) из больших по величине проб, и определения таких количеств методом ГХ-МС. Нет данных о применении таких способов при определении состава элементов регистрируемых веществ.

Нами проведены исследования по определению содержания ПХДД, ПХБ и хлорорганических пестицидов (ХОП) в органических растворах (экстрактах) при проведении концентрирования из больших проб органических растворов (экстрактов) внутри прибора, анализе всего концентрата методом ГХ-МС с электронной и химической ионизацией для 10^{-14} – 10^{-12} г аналитов. Разработаны способы анализа органических растворов (экстрактов) (предел обнаружения 10^{-12} – 10^{-10} %) и водных растворов (предел обнаружения 10^{-13} – 10^{-12} %).

Разработан новый способ концентрирования следов органических соединений из органических растворов (экстрактов), основанный на сорбции аналитов из парогазовой смеси, сформированной из потоков раствора и инертного газа, позволяющий осуществлять концентрирование следов аналитов вне аналитической системы и переводить весь концентрат аналитов в хромато-масс-спектрометр и приборы для определения элементного состава определяемых веществ.

С использованием этого способа и оптимизацией условий концентрирования (сорбент, потоки элюента и инертного газа, условий жидкостной экстракции), условий анализа всего концентрата соответствующим методом разработан ряд новых способов анализа, позволивших решить актуальные задачи по определению следов заданных и неизвестных соединений в различных матрицах. Эти способы включают:

- способ определения термостабильных и летучих аналитов, позволивший снизить предел обнаружения методов ГХ/МС и ГХ/АЭД;
- способ определения состава аминокислот, жирных кислот, дикарбоновых кислот в лиофилизатах штамов бактерий, в лиофилизатах онкологических клеток и фибропластов (что позволило установить различия между этими клетками);
-способ определения следов моносахаридов и нуклеозидов в органических растворах;

-способ определения стероидов в органических растворах и моче, позволивший снизить пределы обнаружения и регистрировать большее число стероидных соединений в последней;

- способ определения следов имитаторов ФОВ, позволивший снизить пределы обнаружения при изучении степени деструкции в условиях имитирующих доменных процесс;

-способ определения состава неизвестных примесей методом ГХ/МС в конденсате выдыхаемого воздуха здоровых людей и больных астмой и ХОБЛ, позволивший увеличить достоверность диагностики этих заболеваний;

-способ быстрого скрининга водных и органических растворов на содержание опасных F-, Cl-, Br-, P- и S- органических соединений;

-способ определения состава примесей в фармацевтических субстанциях и фармпрепаратах;

-новый подход к определению неизвестных органических соединений в различных матрицах основанный на методах суммарного определения F-, Cl-, Br-, P- и S- органических соединений в пробе, ГХ-МС с электронной и химической ионизацией и ГХ-АЭД.

AbsN_34

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ БЕЗ ГРАДУИРОВКИ – СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Ревельский И.А., Караваева В.Г., Чернецова Е.С., Федосеева М.В., Чепелянский Д.А., Ревельский А.И.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, revelsky@environment.chem.msu.ru

В подавляющем большинстве случаев, если не во всех, количественный анализ компонентов смесей органических соединений производится при проведении градуировки по каждому компоненту смеси. В связи с этим требуется наличие стандартных образцов аналитов (что во многих случаях невозможно) и большие затраты времени на проведение градуировки. В связи с этим резко возрастает время на разработку методик анализа и из валидацию. В случае природных многокомпонентных смесей (например, углеводородов) проведение градуировки практически невозможно.

В то же время существуют возможности проведения анализа смесей органических соединений без проведения градуировки по каждому компоненту смеси. В течение многих лет нами изучалась возможность проведения количественного анализа без градуировки. В результате этих исследований разработаны способы анализа без градуировки при использовании таких детекторов, как детектор по плотности, детектор по сечению ионизации молекул, катарометр (при проведении предварительной конверсии), диафрагменный детектор по плотности – с набивными колонками – и атомно-эмиссионный детектор – с капиллярными колонками.

Анализ без градуировки особенно перспективен при определении степени чистоты высокочистых веществ и при анализе многокомпонентных смесей природных соединений.

AbsN_160

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ИНТЕНСИВНОСТИ ФОНА ОТ МАТЕРИАЛА ОТРАЖАТЕЛЯ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРОБ ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОМЕТРОВ С ПОЛНЫМ ВНЕШНИМ ОТРАЖЕНИЕМ

Ревенко* А.Г., Финкельштейн** А.Л., Пантеева* С.В.

**Институт земной коры СО РАН, Иркутск, xray@crust.irk.ru*

*** Институт геохимии СО РАН, Иркутск, finkel@igc.irk.ru*

В обзорном докладе [1] рассмотрены особенности применения варианта рентгенофлуоресцентного метода анализа с полным внешним отражением (TXRF) для исследования геологических образцов. Отмечено отсутствие работ по исследованию зависимости интенсивности фона от химического состава порошковых проб, наносимых на отражатель в виде суспензии.

Для теоретической оценки зависимости интенсивности фона от материала отражателя использовали формулы, приведённые в работе J. Knoth и др. [2]. Расчёты выполнены для отражателей из акрила (состоит из элементов с малыми атомными номерами – водорода, углерода и кислорода), чистого кварца, кремния, сапфира, германия, ниобия, тантала. Кроме этого исследована зависимость интенсивности фона от химического состава анализируемых образцов и поверхностной плотности наносимого на отражатель материала. Расчёты выполнены для монохроматического излучения MoK_α и WL_α- линий (вариант использования для возбуждения флуоресценции рентгеновских трубок с Mo- и W- анодами с многослойными отражателями для выделения излучения MoK_α и WL_α- линий).

Экспериментальные исследования выполнены с использованием спектрометра настольного типа S2 PICOFOX фирмы БРУКЕР**.** Его основные характеристики: потребляемая мощность до 150 Вт, металло-керамическая рентгеновская трубка с Mo-анодом и воздушным охлаждением, номинальный режим: потенциал до 50 кВ, сила тока до 750 μА, мощность до 37 Вт; Ni/C плоский многослойный монохроматор для выделения MoK-излучения, кремний-дрейфовый детектор SDD площадью 10 мм^2, с энергетическим разрешением 135 эВ для излучения MnK_α-линии; снабжён кассетой для автоматической подачи образцов (кассета на 25 образцов).

Для проведения экспериментальных исследований готовили излучатели, варьируя поверхностную плотность наносимого на отражатель материала. Использовали отражатели из акрила и чистого кварца (диаметр 30 мм). Фиксированное количество жидкой пробы в виде суспензии наносили микропипеткой на отражатель и высушивали. Перед этим добавляли несколько мл раствора, содержащего 2,5 мкл Triton X-100 в 50 мл воды. Оценки сделаны для диапазона длин волн от PK_α- до SrK_α- линий.

Данные теоретической оценки зависимости интенсивности фона от материала отражателя сопоставлены с результатами эксперимента. Обсуждены возможные причины расхождения теории и эксперимента для некоторых проб.

Литература

1. Revenko A.G. Specific features of procedures for the analysis of geological samples by TXRF // Proc. of 2nd Intern. Conf. on X-ray Analysis, Ulaanbaatar: University Press, Mongolia, 2009, p. 21-34.
2. Knoth J. A formula for the background in TXRF as a function of the incidence angle and substrate material / J.Knoth, A.Prange, U.Reus, H.Schwenke // Spectrochim. Acta. 1999. V. B 54, No. 10. P. 1513-1515.

AbsN_167

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-СЛОЙНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДНЫХ И ГАЗОВЫХ СРЕД

Родинков О.В., Москвин Л.Н.

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет,
rodinkov@rambler.ru

Определение летучих органических веществ (ЛОВ) в объектах окружающей среды на уровне ПДК, как правило, включает стадию концентрирования, причем наиболее универсальным и эффективным способом концентрирования является динамическая сорбция. Однако традиционные объемно-пористые сорбенты, например, активный уголь, не обеспечивают достаточно высокой скорости массообмена, которая ограничивает максимально допустимую для количественного извлечения аналитов скорость пропускания анализируемой среды через сорбционную колонку и является причиной высокой продолжительности стадии сорбционного концентрирования, которая обычно значительно превосходит время последующего определения.

Рациональным решением проблемы повышения эффективности сорбционного концентрирования явилась разработка композиционных поверхностно-слойных сорбентов (ПСС), в которых мелкодисперсный сорбционно-активный материал, находится в макропорах крупнодисперсного носителя. Применение подобных сорбентов позволяет в несколько раз увеличить объемы до проскока ЛОВ без уменьшения проницаемости сорбционного слоя, которое неизбежно возникает при уменьшении размеров частиц сорбента. Преимущества ПСС проявляются при высоких скоростях анализируемой среды через сорбционную колонку (более 1 см/с для водных растворов и более 50 см/с для воздуха), когда основной вклад в размывание зон выделяемых аналитов вносят кинетические факторы. Таким образом, ПСС создают необходимые предпосылки для повышения экспрессности сорбционного концентрирования.

Критерии выбора носителей и сорбционно-активных материалов при получении ПСС обусловлены агрегатным состоянием и природой анализируемой среды и аналитов. Универсальными сорбентами, позволяющими проводить экспрессное выделение практически любых ЛОВ из водных и газовых сред с ненормируемой влажностью, являются гидрофобные ПСС на основе фторопластового носителя и углеродных сорбентов, таких как активный уголь и наноуглерод. При определении низкомолекулярных полярных ЛОВ (низшие спирты, кетоны), слабо удерживающихся традиционными сорбентами, эффективнее ПСС на основе солей переходных металлов, прежде всего $CoCl_2$, нанесенных на диатомитовый носитель. Подобные ПСС способны селективно и обратимо удерживать высоко полярные ЛОВ, например, метанол, сильнее, чем чистый активный уголь и гидрофобные ПСС. При определении в воздухе ЛОВ, способных к ионизации (низшие амины и кислоты), предпочтительнее оказываются ПСС на основе фторопластового носителя и набухшего мелкодисперсного органического ионита.

Дополнительным преимуществом ПСС по сравнению с их объемно-пористыми аналогами является более легкая десорбция, обусловленная меньшим содержанием сорбционно-активного материала. При анализе воздуха в случае гидрофобных ПСС и ПСС на основе солей переходных металлов максимальное концентрирование достигается при термодесорбции аналитов при (250–280^{0}C) с их последующим газохроматографическим определением. При концентрировании ЛОВ из водных сред и их выделении из воздуха на ионообменных ПСС наибольшую экспрессность обеспечивает десорбция с помощью, соответственно, органического растворителя и водного раствора электролита.

Авторы благодарят РФФИ за поддержку настоящей работы (грант 09-03-00124а).

AbsN_168

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ НА УГОЛЬНО-ФТОРОПЛАСТОВЫХ СОРБЕНТАХ

Родинков О.В., Бугайченко А.С. , Журавлева Г.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет,
rodinkov@rambler.ru

Газохроматографическое определение паров органических веществ в атмосферном воздухе на уровне ПДК, как правило, включает сорбционное концентрирование аналитов, которое совмещают со стадией пробоотбора. Недостатком традиционных объемно-пористых сорбентов является относительно низкая скорость массообмена, которая ограничивает максимально допустимую для количественного извлечения аналитов скорость пропускания анализируемого воздуха через сорбционную колонку. В отличие от анализа жидких сред, когда повышение эффективности сорбционного выделения может быть достигнуто за счет уменьшения размеров частиц сорбента и применения насосов высокого давления, при анализе воздуха подобная возможность отсутствует, поскольку создаваемые электроаспираторами перепады давления воздуха не превышают 0,3 атм.

Цель работы – повышение экспрессности сорбционного концентрирования при анализе воздуха. Для этой цели разработаны поверхностно-слойные угольно-фторо-пластовые сорбенты (УФС), в которых мелкодисперсные (менее 0,04 мм) частицы активного угля находятся в крупнодисперсном (0,5 – 1,0 мм) фторопластовом носителе.

Как показали результаты проведенных исследований, при использовании типичных сорбционных колонок (5×0,3 см), заполненных 100 мг сорбента, УФС с содержанием угля БАУ 35% от массы носителя позволяют в 2-3 раза увеличить скорость сорбционного концентрирования по сравнению с углем БАУ того же гранулометрического состава. Дополнительным преимуществом УФС является меньший объем газа-носителя, необходимый для количественной термодесорбции (250^0С) сорбированных аналитов, за счет меньшего содержания угля. В Таблице 1 приведены характеристики методик газохроматографического определения паров органических веществ в воздухе с сорбционным концентрированием на разработанных сорбентах. Отбор проб осуществлялся с помощью электроаспиратора ОП – 221 ТЦ. Газохроматографический анализ проводился на хроматографе «Цвет – 500М» с пламенно-ионизационным детектором на насадочной колонке 100×0,2 см с хромоморбом 101.

Таблица 1. Характеристики разработанных методик. V – объем отбираемой пробы; t – время сорбционного концентрирования; C_{min} – нижняя граница диапазона определяемых концентраций; Δ - относительная погрешность

Аналит	V, дм^3	t, мин	ПДК в атмосферном воздухе, мкг/м^3	C_{min}, мкг/м^3	Δ, % (P=0,95, n=4)
Метанол	0,5	2	1000	10	12
Пропанол	2,0	4	300	2	15
Ацетон	2,0	4	350	2	11
Метилэтил кетон	2,0	4	100	3	12
Метилацетат	3,0	6	70	1	15
Этилацетат	3,0	6	100	2	15
Метилакрилат	3,0	6	10	1	20
Метилметакрилат	3,0	6	100	2	20

Авторы благодарят РФФИ за поддержку настоящей работы (грант 09-03-00124а).

AbsN_97

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Романовская Г.И., Оленин О.Ю., Васильева С.Ю., Крутяков Ю.А., Королева М.В., Погонин В.И., Коротков А.С., Зуев Б.К.

Институт Геохимии и Аналитической Химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, gromanovskaya@ yandex.ru

Впервые установлено, что стабилизированные молекулами бромида цетилтриметиламмония (ЦТМАБ) наночастицы серебра (органо- и аквазоли) представляют собой класс структурных образований, обладающих рядом новых уникальных свойств.

Показано, что химически модифицированные наночастицы серебра обладают как свойствами высоко дисперсных металлов, так и свойствами мицеллярных коллоидных систем. Они имеют высокую удельную поверхность. Для химически модифицированных наночастиц серебра с размером частиц от 1 до 15 нм и максимумом распределения около 4 нм оценочные величины удельной поверхности составляют ~ 100 м2/г. Показано, что такая развитая поверхность наночастиц серебра позволяет проводить концентрирование молекул полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) из разбавленных (концентрации менее 10-6 г/мл) н-гексановых и водных растворов. Спектрально-люминесцентные исследования разбавленных н-гексановых и водных растворов ПАУ различных концентраций в присутствии наночастиц серебра показали, что концентрирование молекул ПАУ из растворов происходит за счет их сорбции на углеводородных радикалах ЦТМАБ в непосредственной близости от поверхности металлического серебра.

Доказательством служит тушение флуоресценции мономеров ПАУ в присутствии химически модифицированных наночастиц серебра и появление нового свечения, которое было отнесено нами к свечению ассоциатов ПАУ. Измеренные спектры возбуждения флуоресценции и флуоресценции разбавленных растворов ПАУ в присутствии наночастиц серебра (менее 0,7 об.%) совпадают с соответствующими спектрами эксимеров и димеров ПАУ в концентрированных растворах. Установлено, что при концентрации наночастиц серебра, превышающей 0,7 об.% наблюдается безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения от сорбированных молекул ПАУ (доноры) на наночастицы серебра (акцептор). Доказательством служит возникновение сенсибилизированной флуоресценции наночастиц серебра.

Спектрально-люминесцентное исследование систем: ПАУ + наночастицы серебра показало, что интенсивность сенсибилизированной флуоресценции наночастиц серебра зависит как от природы ПАУ, их концентрации в исследуемых растворах, типа растворителя, так и от размеров наночастиц серебра, их формы и типа покрытия поверхности. Максимальный выход сенсибилизированной флуоресценции наночастиц серебра наблюдается при возбуждении молекул ПАУ в присутствии сферических наночастиц серебра размером около 4 нм.

AbsN_196

АНИОН-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ НЕФТОРИРОВАННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Рослова М.В., Шведене Н.В., Плетнев И.В., Золотов Ю.А.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, pletnev@analyt.chem.msu.ru

Ионные жидкости, ИЖ – это соли, находящиеся в жидком состоянии при комнатной (или, по широкому определению, невысокой, до 100°С) температуре. Благодаря нелетучести и другим привдекательным свойствам, ИЖ могут стать «экологически чистой» альтернативой обычным растворителям. Однако среди типичных анионов ИЖ пока наиболее распространены фторсодержащие; ИЖ на их основе характеризуются низкой биоразлагаемостью/биосовместимостью; они часто сравнительно растворимы в воде, дороги. В

последнее время активно исследуются ИЖ с нефторированными анионами (НФИЖ), лишенные этих недостатков.

Данная работа посвящена применению НФИЖ - деканоата тридецилтетрагексилфосфония (I) и бис(2,4,4-триметилпентил)фосфината тридецилтетрагексилфосфония (II) для создания анион-селективных электродов. Обе ИЖ дают потенциометрический откликом на анионы, характеристики электродных функций приведены в таблице 1 (ПВХ-мембраны; 5% масс. ИЖ; пластификатор – о-НФОЭ, соотношение пластификатор:ПВХ=2:1).

Температура плавления ИЖ I несколько выше комнатной, что позволяет использовать ее в качестве модификатора индикаторной поверхности твёрдоконтактного датчика на основе планарных печатных электродов (без полимерной матрицы - по недавно предложенной нами [ACS Appl. Mater. Interfaces, 2009, 1, 2055-2059] методике плавления-затвердевания). Изготовленный электрод обладает близкой к теоретической крутизной электродной функции - S=(58±1) мВ/pC для NO_3^-, (63±0,5) мВ/pC для I-, малым временем отклика, низким пределом обнаружения (Cmin=$4\cdot10^{-6}$M для NO_3^-, $5{,}4\cdot10^{-6}$M для I^-). Влияние посторонних ионов на потенциометрический отклик согласуется с рядом липофильности Гофмейстера.

Таблица 1. Характеристики электродных функций

Ионная жидкость	Анион	Интервал линейности, M	Крутизна, мВ/pC	Cmin, M
I	SO_4^{2-}	10^{-1}-10^{-4}	19±2	$1{,}4\cdot10^{-5}$
	Br^-		40±2	$2\cdot10^{-5}$
	NO_3^-	10^{-1}-10^{-5}	56±1	$9{,}3\cdot10^{-6}$
	I^-		63±0,5	$2{,}9\cdot10^{-6}$
	Sal^-		69±1	$6{,}5\cdot10^{-6}$
	ClO_4^-		73	$5\cdot10^{-6}$
II	NO_3^-	10^{-1}-10^{-5}	53±2	$5{,}8\cdot10^{-6}$
	I^-		59±1	$3{,}3\cdot10^{-6}$
	Sal^-		65±1	$6\cdot10^{-6}$

При введении в мембранную композицию наряду с ИЖ добавки тетракис(*трет*-бутил)-фталоцианата Co(III)I (III) или ди-(3,5-динитро-N-пиридин-4-илбензамид)Co(II)$(NO_3)_2\cdot2H_2O$ (IV) характеристики ИСЭ меняются. Показано, что использование от 5 до 20% реагента III практически не влияет на чувствительность датчика по отношению к нитрат-аниону, но в 50-100 раз улучшает селективность определения иодид-иона в присутствии таких гидрофобных ионов как SCN^-, Sal^-, ClO_4^-. При использовании реагента IV наблюдается уменьшение на порядок интервала линейности электродной функции и увеличение предела обнаружения NO_3^- и I^- до $5{,}2\cdot10^{-5}$M и $2{,}2\cdot10^{-4}$M, соответственно.

Изучено влияние pH, массы модификатора и природы токоотвода на чувствительность определения анионов. Показана возможность применения электрода для анализа реальных объектов.

Авторы выражают благодарность д.х.н. Л.Г. Томиловой и к.х.н. И.Г. Ильиной, предоставившим реагенты III и IV, соответственно, а также Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку (грант 09-03-12259-офи_м).

AbsN_250

ОПЫТ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПРОБ НЕИЗВЕСТНОГО СОСТАВА И ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Рощина И.А., Кононкова Н.Н., Кузьмина Т.Г., Хохлова И.В., Ромашева Т.В.

Учреждение Российской академии наук Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

Разработка методов неразрушающего контроля, позволяющих с высокой правильностью определять основные компоненты исследуемых материалов, является важной задачей. Методы количественного анализа в большинстве случаев связаны с частичным нарушением целостности образца или его поверхности. Это крайне нежелательно для уникальных образцов и объектов малого размера, имеющих иногда сложную конфигурацию. Несомненное преимущество имеют варианты рентгеноспектрального метода.

Программное математическое обеспечение многих современных рентгенофлуоресцентных спектрометров позволяет проводить исследования проб неизвестного состава с использованием для обработки данных способа фундаментальных параметров, основанного на применении теоретической зависимости флуоресцентного излучения атомов всех элементов, присутствующих в значимых количествах в анализируемом объекте, от его элементного состава. Учитывается взаимное влияние элементов, поглощение первичного возбуждающего и вторичного (флуоресцентного) излучений, эффекты избирательного возбуждения атомов определяемых элементов флуоресцентным излучением атомов наполнителя.

Количественный анализ предъявляет довольно жесткие требования к подготовке проб. Однако, иногда достаточно получить результаты с меньшей точностью, т.е. полуколичественные. В ряде случаев предварительный полуколичественный анализ просто необходим: в разбраковке визуально сходных материалов, уточнении класса изделий, в том числе из драг. металлов, таможенном контроле вторичного сырья и т.п. Наибольший интерес в этих случаях представляет анализ проб произвольной формы.

Нами на рентгенофлуоресцентном спектрометре Axios Advanced (“PANalytical B.V.”, Голландия) были исследованы металлические объекты произвольной формы, среди которых были выделены образцы внеземного происхождения - метеориты, исследованы образцы малого размера и веса – нити для катодов диаметров 0,05мм, весом 10мг, объекты экспериментального моделирования процессов рудообразования – стекла, содержащие РЗЭ и др. Применение рентгенофлуоресцентного анализа позволило сократить объем работ для микрозондового анализатора, где применяется сложная подготовкой проб к анализу. Этот метод обычно используется для тонкого исследования минералов и включений в них. Для рентгенофлуоресцентного анализа без предварительной подготовки объектов произвольной формы (размером не более 40х40х40мм) с большими неровностями поверхности ошибки полуколичественных определений могут достигать 10%. Однако, сопоставление результатов двух вариантов рентгеноспектрального анализа – предварительного рентгенофлуоресцентного и окончательного микрозондового показало очень хорошие результаты.

AbsN_110

НЕДЕСТРУКТИВНЫЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ РАСТЕНИЙ

Рощина И.А., Кузьмина Т.Г., Хохлова И.В.

Учреждение Российской академии наук Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва, roschina@geokhi.ru

Информация о химическом составе вещества природного происхождения и растений, в частности, необходима при фундаментальных и прикладных работах в сфере природопользования, при решении задач, связанных с мониторингом окружающей среды, оценкой экологической ситуации в том или ином регионе, в агрохимических исследованиях.

Рентгенофлуоресцентный метод используется для определения химического состава неорганической части «живого» вещества, при этом, как правило, анализу подвергается зола растений. Однако озоление исходного материала, позволяя более надежно определять некоторые элементы вследствие их концентрирования, существенно снижает экспрессность метода, так как традиционный способ озоления, основанный на минерализации проб при высокой температуре, процедура достаточно длительная.

Недеструктивный рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) растительного материала (без предварительного озоления) не получил широкого распространения, в первую очередь, из-за отсутствия достаточного количества стандартных образцов состава (СОС) растений, которые необходимы как для градуировки аппаратуры, так и для обеспечения контроля правильности аналитической информации.

Нами предлагается методика недеструктивного РФА растений с использованием приема частичного озоления исходных СОС. Для этого навески проб нагревали до температуры 150-200ºС. Потери в весе для СОС составили от 30 до 70%, что эквивалентно увеличению содержания неорганической части проб, а, следовательно, и концентрации определяемых элементов в 1,4-3,4 раза. Использование этих образцов в процессе градуировки позволило значительно расширить диапазоны определения анализируемых элементов.

Работа выполнена на спектрометре «Axios Advanced" фирмы «PANalytikal». Аналитические возможности этого прибора позволяют без дополнительного концентрирования из исходной пробы определять в растениях такие элементы, как K, Ca, S, Sr, Al, Cu, Fe, Mn, Mg, Na, P, Si, Zn, Cl, Ba. Для расчета концентраций элементов использована эмпирическая модель α – коррекции, учитывающая влияние «мешающих» элементов матрицы. Проведена метрологическая оценка предлагаемой методики. Правильность анализа устанавливалась на стандартах злаковой травосмеси (СБМТ-01) и зерен пшеницы (СБМП-01). Средние значения определенных концентраций элементов хорошо совпадают с их аттестованными содержаниями, хотя разброс параллельных результатов, характеризующий, в основном, однородность пробы и ошибку пробоподготовки, для некоторых элементов (Ba, Cu, Zn) достаточно велик. Чтобы исключить влияние этих факторов при анализе травяных растений необходимо анализировать образец, как минимум, дважды, с двух сторон поверхности излучателя.

Полученные результаты показали, что использование способа частичного озоления стандартных образцов растений вполне оправдано. Повторяя предложенную процедуру и увеличивая степень озоления СОС, можно получить содержание минеральной части проб адекватной максимальному содержанию минеральной части имеющихся в природе растений.

AbsN_2

ПРИМЕНЕНИЕ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ, ОСНОВАННОЙ НА ЦИФРОВОЙ РЕГИСТРАЦИИ ОБЪЕМНЫХ ЭФФЕКТОВ, В КОНТРОЛЕ СОДЕРЖАНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Рудакова[1] Л.В., Селеменев[2] В.Ф., Рудаков О.Б.[3], Байдичева[3] О.В.
[1]*Воронежская государственная медицинская академия, Воронеж*
[2]*Воронежский государственный университет, Воронеж*
[3]*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж,*
robi@vmail.ru

На примере растворов аминокислот, лизоцима, а также водорастворимых лекарственных средств – винпоцетина, новокаина, но-шпы, пирацетама, показано, что цифровые микрофотографические измерения объемных эффектов сферических гранул в состоянии, близком к равновесному, из катионообменных, анионообменных и неионогенных полимеров могут служить количественным аналитическим сигналом. Измерения объемных эффектов нескольких гранул полимеров, помещенных в анализируемые растворы, положены в основу прототипа оптической мультисенсорной системы «электронный глаз». Для визуализации и интерпретации данных, полученных от такой системы, в качестве обобщенного показателя предложено использовать лепестковые диаграммы с 8-12 осями ($ЛД_8$-$ЛД_{12}$).,

отражающими абсолютные значения изменения объемов гранул $\alpha_{abs} = \left|\frac{V - V_0}{V_0}\right|$. Установлено, что геометрия лепестковых диаграмм (форма, периметр и площадь) пригодны для идентификации и определения концентрации анализируемых веществ. Абсолютные значения изменения объема гранул позволяют устранить разнонаправленность векторов изменения объемных эффектов при набухании и контракции и дают возможность определения количественных зависимостей вида $S_{ЛД}=f(C)$, $P_{ЛД}=f(C)$, где $S_{ЛД}$ и $P_{ЛД}$ – площадь и периметр ЛД. Например, при использовании в качестве обобщенного показателя $ЛД_8$ для инъекционного раствора новокаина получено $P_{ЛД}=(1.192\pm0.037)+(0.143\pm0.031)C$, $R^2=0.9550$; $S_{ЛД}=(0.025\pm0.006)+(0.013\pm0.005)C$, $R^2= 0.8842$, а для раствора глицина в растворе $S_{ЛД}=(0.0158\pm0.0001)C+(0.1579\pm0.0015)$, $R^2=0.9999$ (n=5, P=0.95).

Для анализа многомерного массива данных, полученных с помощью предложенной оптической мультисенсорной системы, успешно апробированы также кластерный анализ и метод главных компонент.

Рисунок $ЛД_8$ растворов лекарственных форм новокаина. Сигналы чувствительных элементов: 1 – смола СГ-1М H^+; 2 – поливиниловый спирт; 3 – полиакриламид; 4 – смола С 120 Е H^+; 5 – смола АВ-17 Cl^-; 6 – смола КБ-2э7 H^+; 7 – смола КБ-2-4 H^+; 8 – полистирол MN Purolite. а) 0.25 %, б) 0.5 %, в) 2.0 %

AbsN_328

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИСТЕМЫ КАПИЛЛЯРНОГО ЗОННОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА И СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Руднев А.В., Ванифатова Н.Г., Джераян Т.Г., Бурмистров А.А.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, rudalex@mail.ru

Гидроксиапатит кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГАП) в последнее время вызывает огромный интерес в связи с его использованием в качестве биоматериала. Он химически стабилен, биоактивен, биосовместим и может применяться для конструирования костной ткани и доставки лекарств. Основная масса кальция в организме человека находится в костной и зубной тканях в виде гидроксиапатита. Поэтому керамика и цементы на основе фосфатов кальция находят все большее применение в медицине в качестве имплантантов кости. Морфология, размеры кристаллов, чистота и структура ГАП оказывают решающее влияние на свойства синтетических композитов.

Капиллярный зонный электрофорез (КЗЭ) используют для разделения наночастиц в растворах в зависимости от их размера. Отсутствие стационарной или псевдостационарной фаз позволяет, исключить дополнительные взаимодействия, а по величине электрофоретической подвижности возможна оценка устойчивости системы.

Исследованы суспензии биологически активных нанокристаллов гидроксиапатита Результаты электрофоретического фракционирования указывают на присутствие в

исследуемых образцах нескольких фракций, состоящих из частиц разного размера. Определены электрофоретические подвижности частиц суспензии (16,0 – 17.7)×10^{-5} $см^2В^{-1}с^{-1}$.

При сопоставлении данных КЗЭ с данными СЭМ видно, что на фотографиях также наблюдаются агрегаты разного размера, в которых при внимательном рассмотрении можно выделить отдельные наночастицы и оценить их размеры.

Исследовано влияние концентрации и pH фосфатного буферного раствора на устойчивость суспензии ГАП. Показано, что электрофоретическая подвижность увеличивается с ростом pH, обеспечивая, при высоких значениях pH(11–12), устойчивость системы.

AbsN_187

БИОСПЕЦИФИЧЕСКИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЕНСОРАХ И ТЕСТ-МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Русанова Т.Ю.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, tatyanar@mail.ru

В настоящее время особо актуальным является создание малогабаритных и недорогих аналитических устройств сенсорного типа для экспрессного определения химических соединений. Перспективным направлением в этой области является использование биоспецифических реагентов, например, фрагментов ДНК, ферментов, антител. Иммобилизация таких реагентов в наноструктурированные материалы открывает новые возможности для целенаправленного регулирования их аналитических свойств и метрологических характеристик разрабатываемых сенсоров и тест-устройств. Целью данной работы явилось получение и применение в анализе чувствительных слоев пьезоэлектрических сенсоров и тест-средств на основе биоспецифических наноструктурированных материалов. В качестве таких материалов использовали пленки наноразмерной толщины, полученные по технологии Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) и методом самоорганизации монослоев алкантиолов и полиэлектролитов, а также нанопористые сорбенты на основе биополимеров и золь-гель технологии. Иммобилизацию биомолекул осуществляли за счет ковалентного связывания с функциональными группами предорганизованного материала или методом инкапсулирования в силикатную матрицу на стадии ее формирования.

На основе полученных биоспецифических материалов разработаны:

- иммуносенсор для определения пирена в водных средах, характеризующийся пределом обнаружения 0,07 нг/мл [1];
- ДНК-сенсор для обнаружения гена, кодирующего усиленный зеленый флуоресцирующий белок, который применен для анализа образцов плазмидной ДНК, трансформированных в клетки *E.coli* и амплифицированных с использованием полимеразной цепной реакции [2];
- иммуноаффинная колонка на основе золь-гель сорбента, содержащего специфичные к пирену антитела, отличающаяся высокой сорбционной емкостью, возможностью многократного использования (до 12 циклов сорбция/десорбция), и позволяющая выделять пирен из его разбавленных растворов с фактором концентрирования 100 при степени извлечения 96 % [3];

- тест-система на охратоксин А, позволяющая проводить его определение в красном вине и кормах для животных на уровне 2 мкг/л и 50 мкг/кг, соответственно [4].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 08-03-00725а.

Литература

1. Русанова Т.Ю., Таранов В.А., Штыков С.Н., Горячева И.Ю. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 5. С. 23–27.
2. Rusanova T., Dell'Atti D., Minunni M. et al. In “Sensors and Microsistems”. (Siciliano A., ed.). World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2007. P. 175–181.
3. Русанова Т.Ю., Левина Н.А., Юрасов Н.А., Горячева И.Ю. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9, вып. 3. С. 391–398.
4. Rusanova T.Yu., Beloglazova N.V., Goryacheva I.Yu. et al. // Anal. Chim. Acta. 2009. Vol. 653. № 1. P. 97–102.

AbsN_188

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПИРЕНА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ИММУНОАФФИННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ НА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СОРБЕНТАХ

Русанова Т.Ю., Горячева И.Ю., Левина Н.А., Юрасов Н.А.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, tatyanar@mail.ru

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) относятся к наиболее распространенным, приоритетным загрязнителям окружающей среды и обладают высокой канцерогенной и мутагенной активностью [1]. В связи с этим возникает необходимость мониторинга окружающей среды и контроля содержания ПАУ в питьевой воде и других объектах. Чаще всего для определения ПАУ используют хроматографические и люминесцентные методы анализа с предварительным концентрированием методом твердофазной экстракции. В последние годы все большую популярность приобретает метод иммуноаффинного концентрирования, основанный на связывании аналита за счет взаимодействия антиген-антитело. Он отличается высокой специфичностью, эффективностью извлечения аналитов из сложных смесей и высокой степенью очистки пробы от мешающих компонентов. Перспективными для применения в этой области являются нанопористые золь-гель материалы, содержащие антитела внутри полимерной сетки [2]. Целью данной работы явилось получение золь-гель материалов на основе тетраметоксисилана (ТМОС), содержащих специфичные антитела к пирену, а также оценка возможности их использования в качестве сорбентов в иммуноаффинных колонках для выделения и концентрирования пирена из водных растворов с последующим флуориметрическим определением.

Золь-гель материалы с иммобилизованными антителами получали в две стадии: на первой получали золь на основе ТМОС и водного раствора кислоты, а на второй – в реакционную смесь вводили раствор антител, чтобы предотвратить воздействие на антитела УЗ-облучения и высокой кислотности раствора золя. Кроме того, в реакционную смесь добавляли полиэтиленгликоль для увеличения пористости получаемого материала. Полученные золь-гель материалы использованы для иммуноаффинного извлечения и концентрирования пирена из водных объектов. Выбраны оптимальные условия элюирования пирена из колонки. Показано, что колонки позволяют концентрировать пирен из растворов, содержащих до 125 нг, со степенью извлечения более 90 %. При этом величина фактора концентрирования пирена из его растворов с концентрацией 0,5 нг/мл достигает 100 при степени извлечения 96 %. Установлено, что колонки позволяют проводить до 12 циклов сорбция-десорбция без потери сорбционной активности.

После предварительного выделения и концентрирования пирена из анализируемых водных растворов определяли его содержание методом флуориметрии. Предел обнаружения пирена в водных растворах с предварительным концентрированием на иммуноаффинной колонке составил 0,02 нг/мл. Разработанная методика применена для определения пирена в образцах водопроводной воды и талого снега.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 08-03-00725а.

Литература

1. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М.: Химия, 1996. 319 с.
2. Русанова Т.Ю., Левина Н.А., Юрасов Н.А., Горячева И.Ю. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9, вып. 3. С. 391–398.

AbsN_276

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МУЛЬТИСЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИЗИНА МОНОГИДРОХЛОРИДА И ТИАМИНА ХЛОРИДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Рыжкова Е.А.*, Паршина А.В., Бобрешова О.В., Пиягова И.Ю.

*Воронежский государственный университет, Воронеж, *ryshkova-helen@mail.ru*

Разработан новый тип потенциометрических сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана на границе ионообменный полимер/ исследуемый раствор электролита [1]. Выделение доннановского потенциала из общей ЭДС электрохимической цепи позволило нивелировать влияние миграции и диффузии на аналитический сигнал и повысить, таким образом, точность и стабильность анализа. Чувствительность донановского потенциала к природе и концентрациям органических и неорганических ионов в фазах раствора и ионообменника, позволило использовать новый тип сенсоров (ПД-сенсоров) в качестве перекрестно чувствительных в многокомпонентных системах, т.е. согласно терминологии [2] чувствительных к нескольким компонентам исследуемой системы. Разработаны мультисенсорные системы для количественного анализа растворов лизина моногидрохлорида и тиамина хлорида содержащих хлориды калия и натрия, с индивидуальными концентрациями компонентов 10^{-4}–10^{-2} М [3]. Массив сенсоров включает перекрестно чувствительный ПД-сенсор, организованный на основе перфторированного сульфокатионитового полимера (ПСП) в калиевой форме, калий-, натрий-селективные электроды (K-СЭ, Na-СЭ) и хлоридсеребряный электрод сравнения. Для градуировки сенсоров и анализа суммарного отклика массива сенсоров использовали методы многомерного регрессионного анализа. Относительная погрешность определения концентраций ионов лизина, тиамина, калия и натрия в исследуемых модельных растворах не превышала 10%. Время анализа составляло 5-7 минут. В качестве реальных объектов анализа были выбраны образцы лечебно-профилактической «Минеральной соли с пониженным содержанием хлорида натрия» [4], содержащей хлориды натрия, калия, сульфат магния и лизина моногидрохлорид в массовом соотношении 0,35-0,58; 0,31-0,40; 0,05-0,10; 0,02-0,10. Для учета вклада ионов Mg^{2+} в формирование отклика ПД-сенсора были получены его градуировки в смешанных растворах с индивидуальными концентрациями KCl, NaCl 10^{-3}–10^{-2} М и $MgSO_4$, LysHCl 10^{-4}–10^{-3} М. Кроме того, для определения концентрации ионов Mg^{2+} в растворах образцов лечебно-профилактической соли были получены градуировки Mg(Ca)-СЭ в смешанных растворах LysHCl+KCl+NaCl+$MgSO_4$. Определенный состав исследуемых образцов лечебно-профилактической соли соответствовал заявленному составу продукта.

Авторы выражают благодарность к.х.н. зав. лабораторией мембранных процессов ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург, Россия) Тимофееву Сергею Васильевичу за предоставление образцов ПСП. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-03-97505 р_центр_а.

Литература
1. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Агупова М.В., Тимофеев С.В. Пат. 2376591 РФ. № 2008130748; заявл. 24.07.08; опубл. 20.12.09; бюл. № 35, 6 с.
2. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 2. С. 141-150.
3. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Тимофеев С.В., Полуместная К.А. Пат. 87260 РФ. № 2009115481; заявл. 23.04.2009, опубл. 27.09.2009; бюл. № 27, 2 с.
4. Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Загородных Л.А., Попов В.И. Пат. 2286071 РФ. №2004127203; заявл. 10.09.2004, опубл. 20.02.2006; бюл. № 30, 2 с.

AbsN_128

ЭКСТРАЦИОННО-ТЕРМОЛИНЗОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ С ФОТОМЕТРИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ В СИСТЕМАХ С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Рындина [1] Е.С., Царьков[1] Д.С., Проскурнин[1] М.А., Шкинев[2] В.М.
[1] *Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва*
[2] *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва,*
vshkinev@mail.ru

Термолинзовая спектрометрия (ТЛС) является современным методом молекулярной абсорбционной спектроскопии. Она основана на оптическом измерении локального нагрева образца вследствие безызлучательной релаксации после поглощения излучения образцом. Преимуществом ТЛС является значительная зависимость сигнала от свойств среды, в которой проводятся измерения, что позволяет, варьируя состав среды, добиваться роста чувствительности определения [Bialkowski S.E., Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis. New York: Wiley. 1996. Baesso M.L, Pereira J.R.D., Bento A.C., Palangana A.J., Mansanares A.M., Evangelista L.R. // Braz. J. Phys. 1998. 28. N 4].

Весьма перспективным является использование двухфазных водных систем на основе полиэтиленгликолей совместно с ТЛС. Это позволяет проводить экстракцию биологических соединений, а также извлекать сильно гидратированные соединения.

Целью данной работы является исследование влияния компонентов двухфазных водных систем на основе полиэтиленгликоля на метрологические характеристики термолинзового определения металлов на примере систем кобальта-нитрозо-Р-соль и *трис*-(1,10-фенантролинат) железа(II).

Сочетание термолинзовой спектрометрии и жидкостной экстракции, основанной на использовании двухфазных водных систем на основе полиэтиленгликоля, позволяет улучшить чувствительность определения кобальта на порядок по сравнению со спектрофотометрическим определением. Показано, что метод является примером для разработки различных гибридных методик определения основанных на водорастворимых хорошо изученных фотометрических реагентах с использованием высокочувствительного метода ТЛС.

Исследовано влияние ПЭГ средней мол. масс. 2000 и 6000 г/моль в водном растворе (диапазон концентраций 1–30% масс.) на аналитическую чувствительность термолинзового определения на примере модельного окрашенного соединения — ферроина. Обнаружено, что в диапазоне 2—20 масс.% влияние ПЭГ на коэффициент чувствительности сравнимо с влиянием ацетонитрила и превосходит влияние метанола, этиленгликоля и других органических растворителей.

Показано, что пределы обнаружения ферроина в растворах ПЭГ 2000 снижаются сильнее, чем в растворах ПЭГ 6000, значимый выигрыш наблюдается уже в 10% масс. растворе, а использование 30% масс. раствора позволяет снизить предел обнаружения в три раза по сравнению с определением в водной среде. Таким образом, оптимальным с точки зрения обеспечения лучшей чувствительности проводимых термолинзовых определений является 30% масс. растворы ПЭГ 2000 и 6000, в которых достигаются следующие метрологические характеристики - $2 \cdot 10^{-8}$ М и $3 \cdot 10^{-8}$ М соответственно.

Проведенные исследования показали перспективность использования ПЭГ для модификации водных сред с целью улучшения метрологических параметров термолинзового определения благодаря высокой достигаемой чувствительности и удобству работы.

AbsN_305

ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННЫЙ МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТЕХОЛАМИНОВ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРАХ

Рябенко В.С., Шпигун Л.К.
Учреждение Российской Академии Наук Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, shpigun@igic.ras.ru

В современной литературе по аналитической химии всё большее внимание уделяется проблеме одновременного определения близких по свойствам органических веществ из одной пробы с помощью простых оптических или электрохимических детекторов. Важной тенденцией развития этого направления является разработка кинетических подходов, основанных главным образом на различиях в скорости протекания индикаторных реакций с участием определяемых компонентов пробы при последующей расшифровке профиля регистрируемого сигнала с применением хемометрики. До сих пор эти возможности на практике реализованы еще далеко не полностью.

В данном сообщении представлены результаты проточно-инжекционного анализа смесей катехоламинов на основе эффекта «кинетического разделения» в процессе спектрофотометрического мониторинга реакций их окисления периодат-ионом. Установлено, что при прочих равных условиях скорость реакции существенно зависит от природы катехоламина и pH среды. В условиях избытка окислителя лимитирующей стадией окисления является процесс циклизации о-бензохинона, который наиболее медленно протекает в случае допамина и карбидопы. Однако дополнительное введение в реакционную зону ароматического амина, в частности м-фенилендиамина или п-толуидина, приводит к заметному увеличению регистрируемых сигналов для всех изученных катехоламинов, в том числе и для допамина. Вероятно, в этом случае происходит совместное периодатное окисление катехоламина и добавленного ароматического амина с образованием более интенсивно окрашенных продуктов.

На основании полученных данных, нами была разработана оригинальная ПИ-система для анализа бинарных смесей катехоламинов, в частности адреналина и допамина:

Такая система характеризуется «сэндвич-конфигурацией», обеспечивающей формирование двух реакционных зон и регистрацию двух раздельных пиков, первый из которых обусловлен окислением адреналина до аминохрома, а второй – совместным окислением адреналина и допамина с реагентом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 09-03-00240а).

AbsN_236

ПОЛИАНИЛИН И ЕГО АНАЛОГИ В КАЧЕСТВЕ ИОНО-ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСДЮСЕРА В ТВЕРДОКОНТАКТНЫХ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Рясенский С.С., Феофанова М.А., Мантров Г.И., Баранова Н.В.

Тверской государственный университет, Тверь, p000199@tversu.ru

В настоящее время на рынке представлен широкий ассортимент ионоселективных электродов различных типов. Среди них, вероятно, большая часть – это электроды с пластифицированной полимерной мембраной, содержащей электродактивное вещество (ЭАВ).

Для согласования ионной проводимости ионоселективной мембраны с электронным проводником обычно применяется внутренний электрод сравнения. По ряду причин это не самое оптимальное решение. В настоящее время проблема стабилизации потенциала на границе металл – ионоселективная мембрана не решена в полной мере. Это сдерживает использование ионоселективных электродов типа «покрытой проволоки». Если поместить на границе между ионоселективной мембраной и металлическим проводником слой ионно-электронного трансдюсера, то становится возможным отказаться от внутреннего электрода сравнения, т.е. реализовать конструкцию твердоконтактного электрода. Это, в свою очередь, существенно улучшает некоторые метрологические характеристики электрода и упрощает его конструкцию.

Нами на практике были реализованы различные твердоконтактные ионоселективные электроды с откликом на катионы многих лекарственных веществ: антибиотики, сульфаниламидные препараты, антигистаминные средства и т.д. При этом в качестве ионоэлектронных трансдюсеров хорошо себя зарекомендовали многие электропроводные полимеры полианилинового ряда: полианилин, политолуидин, N-этиланилин, полинафталамин и др. При создании ионоселективных электродов с трансдюсером возможно полностью исключить использование драгоценных металлов.

Конструкция твердоконтактных электродов представляла собой своеобразную слоистую структуру. Основание электрода – проводник с электронной проводимостью: платина, графит, стеклоуглерод и др. Следующий слой – пленка ионно-электронного трансдюсера. Последний слой, который непосредственно контактирует с исследуемым раствором, ионоселективная мембрана с ЭАВ. В качестве ЭАВ мы использовали ионные ассоциаты катионов лекарственных веществ с гетерополикислотами. Наши исследования показали, что по основным метрологическим характеристикам твердоконтактные электроды с трансдюсером не уступают, а часто и превосходят аналогичные электроды с внутренним электродом сравнения. Твердоконтактные электроды имели линейную электродную функцию в интервале pC 1-5 с крутизной близкой к теоретическому значению. По коэффициентам селективности, рабочему диапазону pH твердоконтактные электроды были сопоставимы с классическими мембранными электродами. Электроды с трансдюсером часто имели большее время жизни и меньшее время отклика. Хронопотенциометрия с поляризующим током 1 нА показала высокую стабильность потенциала экспериментальных электродов. В целом, предложенная конструкция позволяет изготавливать микроминиатюрные электроды. Это, в свою очередь, дает возможность контролировать содержание многих ионов в различных объектах, включая живые организмы

На наш взгляд, использование ионно-электронных трансдюсеров при проектировании твердоконтактных ионоселективных электродов имеет хорошую перспективу для коммерциализации.

AbsN_48

СОРБЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ В ФАЗЕ ГИДРОГЕЛЯ

Саввин С.Б., Михайлова А.В., Колесов Г.М., Сенин В.Г.

Учреждение Российской академии наук Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва, savvin@geokhi.ru

В настоящей работе для концентрирования и выделения элементов в качестве носителя предложены полимерные сетчатые суперпористые гидрогели разной структуры [1, 2], которые ранее были предложены в медицинских целях [2]. Мы использовали гидрогели на основе полиакриламида и акриловой кислоты. Концентрировать элементы в фазе гидрогелей предложено в двух вариантах: в присутствии и в отсутствие органических реагентов для последующего определения методами электронно-парамагнитного резонанса и инструментального нейтронно-активационного анализа соответственно. Для установления основных характеристик, влияющих на аналитические параметры определения, проведен рентгеноспектральный микроанализ на микроанализаторе SX 100 (фирма CAMECA, Франция). Сначала определяли морфологию частиц каждого препарата в режиме электронного микроскопа (фото). Затем образцы запрессовали в металлические обоймы, исследовали в режиме обратно рассеянных электронов и определяли содержания алюминия и меди, выбранные как модельные системы. Прежде всего, необходимо было выяснить: а)- нет ли остатков воды после высушивания гидрогелей; б)- равномерность сорбции; в)- полноту захвата; г)- концентрационные зависимости; д)- взаимное влияние макро- и микрокомпонентов на распределение веществ в фазе гидрогеля после высушивания. Предположительно механизм сорбции (захвата), как нам представляется, включает несколько процессов: ионный обмен, диффузию, кластерный механизм, главными из которых являются кластер-кластерные ассоциации в межпакетном пространстве цепей полимера и другие эффекты, характерные для полимерных систем. Установлено полное отсутствие в высушенном гидрогеле связанной и свободной воды и равномерное распределение компонентов при проведении сорбции. Наблюдаются также аналогичное распределение компонентов, как и в исходном жидком образце и другие факты, позволяющие далее проводить определение элементов предложенными методами.

Гидрогель с медью (слева) и фрагмент (фото) высушенного гидрогеля под микроскопом с увеличением в 100 раз (справа).

Работа выполнена в соответствии с основной тематикой Института и при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 20.

Литература

1. Казанский К.С., Скуридин С.Г., Кузнецова В.И., Евдокимов Ю.М. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1996. Т. 38. № 5. С. 875 – 883.
2. Клири Г.В., Платэ Н.А. и др. Гидрогелевые композиции. Патент, заявка 2003134633/15 от 2005.01.27.

AbsN_245

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОТОЧНОГО ЭКСТРАГИРОВАНИЯ В ВСК И МИКРОКОЛОНКАХ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПО ФОРМАМ ИХ НАХОЖДЕНИЯ В ПОЧВАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Савонина Е.Ю., Федотов П.С.

Учреждение РАН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, savoninae@mail.ru

Согласно рекомендациям ИЮПАК, процесс извлечения различных по физико-химической подвижности и биологической доступности форм элементов называется фракционированием. Для реализации фракционирования используют метод последовательного экстрагирования форм элементов различными последовательностями выщелачивающих реагентов. Традиционно последовательное экстрагирование проводят в статическом режиме, однако, в этом случае, оценка подвижности форм элементов может быть некорректной. Ошибки, искажающие результат при традиционном способе фракционирования, возникают в ходе фильтрования и промывания образца между стадиями, а также вследствие перекрывания выделяемых фракций, явления вторичной адсорбции и т.д.

Проточное фракционирование форм элементов при постоянном обновлении реакционного раствора позволяет избежать проблем, возникающих при статическом экстрагировании и получить более достоверный результат о распределении элементов по биологически доступным формам.

На примере ряда образцов почв и донных отложений показаны преимущества и недостатки применения проточных систем экстрагирования на основе микроколонок (МК) с фильтрами и вращающихся спиральных колонок (ВСК). В ходе фракционирования последовательно выделяли следующие фракции: обменную, специфически сорбированную, связанную с оксидами марганца, связанную с органическим веществом, связанную с оксидами железа и алюминия.

Несмотря на существенные отличия в проведении процессов динамического экстрагирования, в целом, получены схожие диаграммы распределения тяжелых металлов между выделяемыми фракциями. Одним из преимуществ ВСК является возможность проведения экстрагирования и анализа в on-line режиме при непосредственном соединении колонки и ICP-AES. On-line режим позволяет изучать кривые элюирования с целью оценки эффективности используемых выщелачиваемых реагентов, необходимого времени выщелачивания каждой фракции (или объема экстрагента), кинетики выщелачивания элементов и прогнозировании их возможной мобилизации в природных условиях.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №№ 07-03-00539, 09-03-00757, 10-03-00175.

AbsN_246

ПРИМЕНЕНИЕ ВРАЩАЮЩИХСЯ СПИРАЛЬНЫХ КОЛОНОК ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ РИСКОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ РТУТЬЮ ПОЧВ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Савонина[1] Е.Ю., Федотов[1] П.С., Лапердина[2] Т.Г.

[1]*Учреждение РАН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва*, savoninae@mail.ru
[2]*НП ЦЭО «ЭКОЛАЙН», Москва*

Ртуть является одним из специфичных токсикантов, формы ртути обладают существенно различающимися характеристиками, важными для определения их интегрального воздействия на компоненты экосистем, токсичности, биологической доступности, для прогноза миграции, накопления и трансформации в природных средах, а, следовательно, и для оценки риска загрязнения.

Большинство методик селективного последовательного экстрагирования форм ртути основано на схеме, предложенной Блумом (Bloom N.). Считается, что эта схема обеспечивает получение результатов, адекватно отражающих биогеохимическое распределение форм ртути в почвах и донных отложениях. Согласно данной методике извлекают водорастворимую, кислоторастворимую, органическую, сильно связанную и остаточную (сульфидную) формы ртути с применением следующей последовательности реагентов: деионизированная вода, 0.01 М раствор соляной кислоты/0.1 М раствор уксусной кислоты, 1 М раствор гидроксида калия, 12 М раствор азотной кислоты, смесь концентрированных соляной и азотной кислот в соотношении 3:1 (об%).

В настоящей работе в соответствии со схемой Блума проведено динамическое экстрагирование форм ртути в почвах и донных отложениях с применением вращающихся спиральных колонок (ВСК). Оценена эффективность предлагаемого метода по сравнению с традиционным статическим экстрагированием на примере стандартного образца почвы NIST SRM 2710. Показано, что применение проточного фракционирования в ВСК позволяет избежать потерь элемента, связанных с процессами центрифугирования, фильтрования и промывания образца в ходе эксперимента. Кроме того, экстрагирование проводят в закрытой системе, это дает возможность минимизировать потери летучих форм металла. Так, отмечена более высокая степень извлечения наиболее подвижных (водорастворимой, кислоторастворимой и органической) форм ртути при применении ВСК по сравнению со статическим экстрагированием.

Исследованы образцы почв №1 и №2 с производственного полигона (Московская область), загрязненного ртутью и образец донного отложения Кл 387 с высоким техногенным содержанием ртути. Результаты фракционирования форм ртути показали, что ртуть в исследуемых пробах содержится в основном в кислоторастворимой, органической и остаточной (сульфидной) фракциях. Для всех образцов суммарная степень извлечения соединений ртути по всем пяти фракциям составляет не менее 80 % от ее общего содержания. Сильное ртутное загрязнение установлено для образцов почв с полигона. Общее содержание металла в 30 и более раз превышает ПДК. Отмечено также, высокое содержание форм ртути, способных к выщелачиванию и миграции, что свидетельствует о возможном риске загрязнения поверхностных и подземных вод.

Таким образом, вращающиеся спиральные колонки могут быть успешно применены для извлечения различных форм ртути из природных образцов почв и донных отложений с целью оценки возможных экологических рисков загрязнения данным металлом.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №№ 07-03-00539, 09-03-00757, 10-03-00175.

AbsN_343

ОБЗОРНЫЕ БИБЛИОТЕКИ ДЛЯ АВТОМАТИЗИРОВАННЫХ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ В ОБЛАСТИ СУДЕБНОЙ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТОКСИКОЛОГИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ФАЗ РАЗНОЙ ПОЛЯРНОСТИ

[1]Савчук С.А., [2]Григорьев А.М, [2]Мельник А.А.

[1]ММА им. И.М. Сеченова, г. Москва, serg-savchuk@ya.ru

[2]ОГУЗ «Белгородское областное бюро судебно-медицинской экспертизы», судебно-химическое отделение, г. Белгород, chrzond@bel.ru

Специфика судебно-химического и химико-токсикологического анализа, выполняемого с помощью метода газожидкостной хроматографии, ГЖХ (включая масс-спектрометрическое детектирование) заключается в следующем:

- значительное и постоянно увеличивающееся количество подконтрольных соединений;
- малое их содержание в биологических объектах;
- значительные матричные влияния;
- метаболизация исходных соединений;

- невозможность обеспечения единых оптимальных условий подготовки проб для всех определяемых соединений и отсутствие исходной информации о возможности их содержания в биологических объектах;
- повышенные требования к достоверности результатов определений.

Принимая во внимание то, что распространяемые библиотеки ГЖХ-удерживания и масс-спектров различаются по условиям определения, а также учитывая высокую воспроизводимость свойств современных ГЖХ-фаз, мы предлагаем ряд методов, основанных на пересчете значений относительного удерживания (фиксированные времена удерживания [1] и линейные индексы в алкановой шкале [2, 3]).

Также предлагаются сами библиотеки, позволяющие выполнять идентификацию и определение подконтрольных соединений по критериям сходства их удерживания и масс-спектров с применением газохроматографических фаз разной полярности. Они пригодны для следующих колонок:

- HP-5ms (Agilent);
- EVDX-5ms (Agilent);
- VF-5 (Varian);
- Rtx-5MS (Restek);
- ZB-624 (Phenomenex), для летучих соединений;
- DB-17ms (Agilent), для подтверждающих определений.

Библиотеки сформированы в форматах, используемых программой AMDIS и базой NIST. Они содержат около 700 ссылок на тематические компоненты, удерживание которых измерено непосредственно и могут быть расширены за счет приблизительных расчетных значений.

Литература

1. Применение метода фиксации времен удерживания при хромато-масс-спектрометрическом и хроматографическом определении наркотических средств. С.А.Савчук и др. / Журн. аналит. химии. 2004. – Т. 59. - №10. – С. 1059-1069.
2. Использование корреляции индексов удерживания на слабополярных фазах для обзорного анализа сложных смесей методом хромато-масс-спектрометрии. А.М. Григорьев и др. // Журн. аналит. химии. 2009. – Т. 64. - № 2. С. 156-159.
3. Согласование параметров обзорных библиотек газохроматографического удерживания. А.М. Григорьев, С.А. Савчук. // Журн. аналит. химии. В печати.

AbsN_344

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ КУРИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ (JWH-018, JWH-073, JWH-175 И CP 47, 497) В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

[1]Савчук С.А., [2]Григорьев А.М, [2]Мельник А.А., [3]Джурко Ю.А.

[1]ММА им. И.М. Сеченова, г. Москва, serg-savchuk@ya.ru

[2]ОГУЗ «Белгородское областное бюро судебно-медицинской экспертизы», судебно-химическое отделение, г. Белгород, chrzond@bel.ru

[3]ГУЗ «Ярославская областная клиническая наркологическая больница», химико-токсикологическая лаборатория, г. Ярославль

Недавнее дополнение Списка наркотических средств и психотропных веществ (Список I) потребовало срочной разработки вариантов определения ряда соединений, являющихся агонистами каннабиноидных рецепторов. Данная работа выполнена в условиях фактического отсутствия официального информационного обеспечения, а также сведений о вариантах определения данных соединений (или их метаболитов) в биожидкостях.

Мы представляем хромато-масс-спектрометрические характеристики перечисленных соединений и их ацетильных и триметилсилильных дериватов (см. Таблицу 1) для

распространенных фенилсиликоновых фаз разной полярности, а также их УФ-спектры и условия элюирования в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Таблица 1

Соединение	$[M^{+\bullet}]$	Индекс		Селективные ионы
		EVDX-5ms	DB-17ms	
CP 47, 497 C8 (изомер)	332	2740	3142	215, 233, 332
CP 47, 497 C8	332	2754	3158	215, 233, 332
CP 47, 497 C8 2AC	416	2752	3089	215, 314, 374
CP 47, 497 C8 2AC (изомер)	416	2764	3110	215, 314, 374
CP 47, 497 C8 2TMS	476	2563	–	287, 377, 476
JWH-073	327	3180	3917	284, 310, 327
JWH-018	341	3265	4011	284, 324, 341
JWH-175	327	2965	3561	254, 270, 321

Малые количества синтетических каннабиноидов, попадающих в организм и их возможная метаболизация приводят к сложностям определения в биожидкостях. Несмотря на то, что мы располагаем свидетельствами возможности определения нативного JWH-018 в моче, эти данные пока являются неподтвержденными.

С другой стороны, определение нативного CP 47, 497 не вызвало трудностей. Это соединение может быть экстрагировано из мочи (при степени концентрирования *100 с помощью жидкостно-жидкостной или твердофазной экстракции) и определено как в режиме сканирования, так и регистрации групп ионов (*m/z* 215, 233, 332):

Концентрация CP 47, 497 в моче курильщика почти постоянна в течение первых 20 ч после курения, затем снижается и на вторые сутки падает примерно в 3 раза.

AbsN_5

РАЗДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) И ПАЛЛАДИЯ(II) ЖИДКИМИ МЕМБРАНАМИ НА ОСНОВЕ ДИФЕНИЛТИОКАРБАМИДА ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ

Садырбаева Т.Ж.

Институт неорганической химии РТУ, Саласпилс, Латвия, sadyrbaeva@hotmail.com

Наложение постоянного электрического поля интенсифицирует процессы транспорта ионов через жидкие мембраны и облегчает реэкстракцию металлов из органической фазы. Ранее было показано, что жидкие мембраны на основе органических производных тиокарбамида обеспечивают эффективное отделение платины(IV) от палладия(II) в условиях

электродиализа [1]. В данной работе исследован процесс извлечения железа(III) и палладия(II) из бинарных солянокислых смесей растворами дифенилтиокарбамида (L) в условиях гальваностатического электродиализа.

Эксперименты проводили в пятикамерной электродиализной ячейке в системе:

− Pt, H_2SO_4	$FeCl_3$ + H_2PdCl_4	L 1,2-дихлорэтан	HCl	Pt + H_2SO_4,

Жидкая мембрана толщиной 0,2 см помещалась между двумя целлофановыми пленками. Электродные камеры были отделены твердыми катионообменными мембранами МК-40. Исходный раствор содержал, как правило, $8\cdot10^{-2}$ М $FeCl_3$ и $7\cdot10^{-3}$ М H_2PdCl_4 в 3,0 М HCl; принимающий раствор – 1,0 М HCl; электродные растворы – 0,15 М H_2SO_4.

Было установлено, что в отсутствие электрического поля трансмембранный перенос металлов в изученной системе практически не наблюдается. При электродиализе происходит совместное извлечение железа(III) и палладия(II) в жидкую мембрану и перенос анионов $FeCl_4^-$ в принимающий солянокислый раствор анодной камеры.

Палладий(II) экстрагируется дифенилтиокарбамидом с образованием координационно-сольватированных соединений:

$$PdCl_4^{2-} + 2\,L \leftrightarrow PdL_2Cl_2 + 2\,Cl^- \quad (1)$$

В растворах органических производных тиокарбамида устанавливается равновесие между четырехкоординационным нейтральным комплексом и пятикоординационным ионным комплексом палладия(II) [2]:

$$PdL_2Cl_2 + 2\,L \leftrightarrow PdL_4\,Cl^+ + Cl^- \quad (2)$$

Предполагается, что ионная форма комплекса палладия(II) с дифенилтиокарбамидом осуществляет транспорт анионов $FeCl_4^-$ через жидкие мембраны в виде ионных ассоциатов $Pd(ДФТК)_4Cl\cdot FeCl_4$.

Показано, что изученные жидкие мембраны обеспечивают глубокое одностадийное отделение анионов $FeCl_4^-$ от $PdCl_4^{2-}$ на стадии реэкстракции в принимающий раствор; коэффициент разделения металлов $\beta_{Fe/Pd}$ превышает 100 (содержание палладия(II) в анодном растворе ниже предела обнаружения). Установлено, что степень извлечения железа(III) в принимающий раствор возрастает при повышении плотности тока электродиализа в интервале 0 – 5,6 мА/см^2 и увеличении продолжительности процесса до 80 мин. Изменение содержания переносчика ДФТК в жидкой мембране в пределах 0,05 – 0,13 М приводит к некоторому повышению степени извлечения ионов палладия(II) в органическую фазу и понижению скорости трансмембранного переноса ионов железа(III). Изменение концентрации соляной кислоты в принимающем растворе от 0,1 до 3,0 М незначительно влияет на степень извлечения анионов $FeCl_4^-$.

Литература

1. Sadyrbaeva T.Zh. // Separ. Sci. Technol. 2006. V. 41. N 14. P. 3213-3228.
2. Tarantelli T., Furlani C.J. // J. Chem. Soc. A. 1968. V. 7. N 7. P. 1717-1724.

AbsN_315

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВОДНОГО ЛИШАЙНИКА *COLLEMA RAMENSKII* (ОЗ. БАЙКАЛ) МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Е.В. Сайбаталова, Н.Н. Куликова, А.Н. Сутурин, Е.Н. Воднева

Лимнологический институт СО РАН, Иркутск, sayb@lin.irk.ru

Проведено исследование химического элементного состава водного листоватого лишайника *Collema ramenskii* Elenk. из оз. Байкал. В ходе исследования выявлена группа элементов, концентрация которых в талломах *C. ramenskii* постоянна и сохраняется даже при его отмирании. Рассчитаны коэффициенты накопления элементов лишайником.

Образцы *C. ramenskii* собирали с глубины 1.5-3 м вместе с каменным субстратом в заливе Б. Коты в феврале 2004, в июне 2006 и 2007 гг. Исследованию подвергали как живые, так и отмершие талломы лишайника. Слоевища, отделенные от поверхности камней, промывали несколько раз в новых порциях дистиллированной воды сначала вручную, потом с помощью вращения на магнитной мешалке, остатки минеральной примеси удаляли под бинокуляром. Пробы просушивали при 30°С и хранили в чистых полиэтиленовых пакетах. Перед анализом образцы сушили до постоянного веса при 105°С и растирали в агатовой ступке. Пробы лишайника разлагали концентрированной азотной кислотой квалификации осч в бытовой микроволновой печи. Разложение интенсифицировали ультразвуком. Растворы анализировали на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500ce в Центре коллективного пользования “Ультрамикроанализ” при Лимнологическом институте СО РАН (г. Иркутск) на широкий круг элементов.

Пределы обнаружения элементов были достаточны для определения 54 элементов в лишайнике. Правильность подтверждена анализом аттестованных стандартных образцов ЭК-1 и Тр-1 (стандартные образцы Института Геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН). Количество параллельных проб n=2÷6. Относительное стандартное отклонение результатов анализа в среднем составило 0.1. Установлено, что водные лишайники озера Байкал обладают относительно постоянным элементным составом по таким элементам, как Ca, K, Mg, P, Si, Ni, Cu, Mo, I и Rb, причем их содержание не изменяется даже в отмерших частях талломов: Mg (1.9-2.3 г/кг), Si (110-180 мг/кг), P (1.3-1.8 г/кг), K (4-5 г/кг), Ca (13-17 г/кг), Ni (23-26 мг/кг), Cu (4.6-6.8 мг/кг), Rb (1.1-1.8 мг/кг), Mo (2.4-2.7 мг/кг), I (2.0-3.4 мг/кг). Небольшие колебания отмечены для Na (60-120 мг/кг), Co (0.5-1.2 мг/кг), As (1.6-2.2 мг/кг), Ba (15-25 мг/кг). Содержание некоторых элементов в лишайниках, собранных в разные сезоны года, отличается между собой в два и более раз − это B (1.2-6.1 мг/кг), Mn (60-190 мг/кг), Zn (9.6-290 мг/кг), В пробах отмерших лишайников по сравнению с живыми наблюдается повышенное содержание Al (88 мг/кг), Ti (5.1 мг/кг), Fe (230 мг/кг), Br (63 мг/кг), Ce (2.1 мг/кг), U (2.3 мг/кг), а также элементов, концентрация которых в лишайнике менее 1 мг/кг: Be, V, Ga, Ge, Zr, Nb, Cs, Hf, Tl, Th и РЗЭ, – более высокое содержание их может быть связано с обильным накоплением минеральных илистых частиц в разрушающихся тканях. В сравнении с водной средой *C. ramenskii* концентрирует в разной степени все элементы, а наиболее интенсивно – Mn, Co, Ni и РЗЭ, а относительно крупнообломочных донных отложений данный вид лишайника аккумулирует P, Mo и As.

Работа выполнена в рамках госбюджетных проектов № 24.2.4 (2004-2006), № 7.9.1.3. (2007-2009), поддержана программой РАН № 11.14 и грантом РФФИ № 09-05-01139-а.

AbsN_88

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С 1-НИТРОЗО-2-НАФТОЛ-3,6-ДИСУЛЬФОКИСЛОТОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

Самарина Т.О., Иванов В.М., Фигуровская В.Н.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва,
samato13@rambler.ru

Органические реагенты широко применяют в спектрофотометрических методах анализа. Нитрозонафтолы (1-нитрозо-2-нафтол, 2-нитрозо-1-нафтол) и их сульфопроизводные [1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота (нитрозо-Р-соль, **НРС**), 1-нитрозо-2-нафтол-4-сульфокислота (нитрозо-Н-соль)] являются хелатообразующими бидентатными лигандами. Наличие в молекулах этих реагентов различных донорных атомов позволяет координировать ион металла как по атому азота (нитрозо- или оксимная группы), так и по атому кислорода (гидрокси- или оксигруппы), благодаря чему круг элементов, реагирующих с нитрозооксисоединениями, значительно шире, чем с α-диоксимами [2].

Реакции комплексообразования НРС с ионами переходных металлов изучены недостаточно, литературные данные противоречивы (различный $pH_{опт}$ комплексообразования, не учтено влияние ионной силы растворов, зависимость оптической плотности от времени нагревания растворов, образование комплексов разной стехиометрии). Поэтому ранее

исследованы системы Co(II, III) – HPC , Fe(II,III) – HPC, Cu(II) – HPC, Pd(II) – HPC методами спектрофотометрии и цветометрии. Цветометрические характеристики комплекса никеля(II) с HPC в литературе отсутствуют.

Цель данной работы – выбор оптимальных условий комплексообразования никеля(II) с HPC, определение фотометрических и цветометрических характеристик, а также сравнение химико-аналитических, цветометрических характеристик изученных ранее комплексов и оценка перспектив использования их в аналитической химии. Измеряли следующие цветометрические функции: *X, Y, Z* – координаты цвета в системе XYZ; *L, A, B* – координаты цвета в системе CIELAB; *L, S, T* – светлота, насыщенность и цветовой тон соответственно; *W* – показатель белизны; *G* – показатель желтизны.

Методом насыщения установлено, что соотношение Me:R равно 1:2. Оптимальный интервал pH образования 7.2 – 8.8. Необходим пятикратный молярный избыток реагента. Фотометрические и цветометрические характеристики получены при 490 нм, длина оптического пути составляла 1.0 и 0.5 см соответственно. Закон Бера соблюдается в диапазоне концентраций никеля $(4.09–16.35)\times10^{-5}$ М (60–240 мкг в 25 мл раствора), молярный коэффициент поглощения комплекса равен $(7.52\pm0.05)\times10^{3}$ (n=10, P=0.95), что свидетельствует о средней чувствительности реакции. Наиболее чувствительными цветометрическими функциями для комплекса Ni(II) с HPC являются $G[(1.76\pm0.05)\times10^{5}]$ и $B[(1.83\pm0.04)\times10^{5}]$ (n=9, P=0,95).

Для оценки перспектив использования полученных результатов сопоставлены оптические и цветометрические характеристики для комплексов ионов d-переходных металлов с HPC. Молярные коэффициенты поглощения уменьшаются в последовательности: Co(II) > Fe(II) > Fe(III)> Co(III) > Cu(II) > Pd(II)> Ni(II). Они близки и показывают среднюю чувствительность аналитических реакций. Практически для всех комплексов с ионами металлов наиболее чувствительными цветометрическими функциями являются G и Z, а наименее – L и X (исключение составляют комплексы с Fe(II, III) зеленого цвета), молярные коэффициенты цветометрических функций до 80 раз выше по сравнению с молярными коэффициентами поглощения для фотометрического варианта.

AbsN_290

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ СИЛИЛИРОВАНИЯ МЕТИЛТЕСТОСТЕРОНА НА ЕЕ ВЫХОД

Самохин А.С., Ревельский А.И., Перевозчикова Д.В., Ревельский И.А.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, andrey.s.samokhin@gmail.com

Анаболические стероиды входят в список запрещенных к употреблению в спорте веществ. Наиболее часто в антидопинговых лабораториях проводят обнаружение стероидов в виде соответствующих силильных производных методом капиллярной газовой хроматографии – масс-спектрометрии (ГХ-МС). Необходимость проведения реакции дериватизации обусловлена наличием у многих стероидов полярных функциональных групп. Для ряда стероидов выход реакции силилирования не является количественным. В связи с этим актуальным является оптимизация условий проведения реакции дериватизации.

Нами проведено изучение влияния условий проведения реакции дериватизации метилтестостерона (который был выбран в качестве модельного соединения) на ее выход. Время реакции варьировали в диапазоне 2–120 минут. Реакцию проводили в ультразвуковом поле и при повышенной температуре (80°C). Стандартная методика, применяемая в антидопинговом контроле, предполагает использование в качестве реагента N-метил-N(триметилсилил)трифторацетамида (МСТФА). В своей работе мы использовали N,O-бис(триметилсилил)трифторацетамид (БСТФА). Использование в качестве реагента БСТФА было обусловлено возможностью осуществления замены избытка реагента после проведения реакции на легколетучий органический растворитель (метил-*трет*-бутиловый эфир). Данная замена позволила работать в режиме ввода пробы без делителя – с делителем потока и уменьшить загрязнение масс-спектрометра, инжектора хроматографа и аналитической колонки.

В результате проведенной работы показано, что более эффективное воздействие на степень конверсии оказывает нагревание. Проведение реакции в течение 2 часов обеспечивает выход близкий к количественному.

AbsN_154

АТОМНО-ЭМИССИОННЫЕ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЫ

Сапрыкин А.И.

Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В.Николаева Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск, saprykin@niic.nsc.ru

С 80-х годов прошлого столетия методы атомно-эмиссионного и масс-спектрометрического анализа, основанные на возбуждении и ионизации определяемых элементов с использованием индуктивно связанной плазмы (ИСП-АЭС и ИСП-МС), завоевывают ведущие позиции в области количественного химического анализа. Основными достоинствами этих методов являются универсальность, многоэлементность, низкие пределы обнаружения, простота градуировки и хорошая сходимость результатов анализа.

Однако, эти достоинства методов с ИСП максимально реализуются только для элементного анализа разбавленных водных растворов. Определение примесей в твердых пробах требует их количественного перевода в раствор и высокой степени разбавления (обычно $n \cdot 10^2$ для ИСП-АЭС и $n \cdot 10^3$ для ИМП-МС), что влечет за собой кратное ухудшение пределов обнаружения примесей - основного критерия при выборе метода анализа веществ высокой чистоты и функциональных материалов.

Требование высокой степени разбавления обусловлено присущими этим методам матричными влияниями. Эти влияния вызваны не только спектральными интерференциями, ограничивающими возможности как ИСП-АЭС (при анализе проб, содержащих матричные компоненты из элементов d и f- групп Периодической системы), так и ИСП-МС (при определении элементов в области масс-спектра от 20 до 80 а.е.м., содержащей большое количество молекулярных ионов, образующихся в ИСП) анализа. Существенную роль играют также влияния матричных компонентов, проявляющиеся в подавлении аналитических сигналов элементов-примесей. Эта проблема имеет как общий для обоих методов характер, заключающийся в зависимости степени подавления сигнала аналитов от атомной массы основных компонентов пробы, так и специфичный для каждого метода, обусловленный особенностями формирования аналитического сигнала: зависимость от степени возбуждения атомов и ионов в ИСП-АЭС и от степени ионизации атомов в ИСП-МС.

В докладе будут рассмотрены и сопоставлены экспериментальные данные по изучению матричных влияний в ИСП-АЭС и ИСП-МС, обусловленных особенностями индуктивно связанной плазмы как термодинамически неравновесного, газодинамического источника возбуждения и ионизации, с одной стороны, и физико-химическими свойствами атомов аналитов (потенциалы возбуждения и ионизации, энергия химической связи и др.), с другой.

Следует отметить, что универсальным способом исключения матричных влияний и снижения пределов обнаружения элементов-примесей, что особенно актуально для аналитического обеспечения технологий глубокой очистки веществ и получения функциональных материалов, является разработка комбинированных методик количественного химического анализа, включающих стадию предварительного концентрирования микропримесей, в частности, отгонкой основных компонентов пробы.

AbsN_96

ОПРЕДЕЛЕНИЕ «ЖИРНОСТИ» КОЖИ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ ОКСИТЕРМОГРАФИИ.

Сараева А. Е., Моржухина С.В., Зуев Б. К.

Международный университет природы, общества и человека «Дубна», кафедра химии геохимии и космохимии, Московская обл., г. Дубна, milena_1727@mail.ru

Для эффективного ухода за кожей с помощью различных косметических средств, человеку нужно точно знать свой тип кожи. Необходимость определения типа кожи не вызывает сомнений ни у косметологов, ни обычных потребителей.

По литературным источникам было выявлено несколько способов определения типов кожи человека. Методы основаны на качественном определении выделений кожи человека (потовые и сальные железы). Оказалось, что данные методы имеют ряд недостатков: неоднозначность и не точность в определении, субъективная оценка.

Предлагаемый подход основан на пробоотборе органического вещества с поверхности кожи путем прижатия специального пробоотборника (торец кварцевой палочки) с последующим определением органического вещества, перешедшего на торец пробоотборника методом окситермографии. Рис. иллюстрирует пробоотбор с поверхности кожи. Кварцевая палочка с органическим веществом на торце подается в высокотемпературный реактор, через который прокачивается смесь газа с заранее заданным парциальным давлением кислорода. На выходе из реактора ставится датчик (сенсор) кислорода, который непрерывно контролирует содержание кислорода, выходящего из реактора. По мере поступления палочки в реактор происходит ее нагрев и окисление органических веществ находящихся на конце палочки кислородом. Датчик кислорода фиксирует уменьшение содержания кислорода, выходящего из реактора. На графике зависимости концентрации кислорода от времени появляется отрицательный пик, который характеризует количество кислорода, затраченного на окисление веществ (в единицах ХПК). Результаты анализа получаются в виде окситермограмм - зависимость потребления кислорода от времени температурно-кинетический процесс или от температуры образца в ходе его нагрева, и являются характерными для органических и других окисляемых веществ. Окситермография по своей сути подобна термогравиметрии, однако имеет место существенно более высокая чувствительность и более низкие пределы обнаружения. Новизна данного подхода была подтверждена несколькими патентами РФ. Метод является наиболее удобным, безопасным, экспрессным и сравнительно не дорогим.

Была проведена серия экспериментальных исследований кожи человека, проба бралась с разных участков тела. Сделана попытка соотнесения полученных значений ХПК с типом кожи человека. Было показано, что окситермограммы, полученные с различных участков кожи человека, отличаются между собой. Возможно, это связано с различным потовыделением (разнообразие органических веществ) разными участками кожи человека. Анализ полученных окситермограмм показал, что характер графиков зависит от участка кожи.

Таким образом, данные окситермограммы могут подтверждать индивидуальные особенности «рисунка» кожи, которые можно использовать для установления участка кожи (аналог дерматоглифики). Полученные данные могут быть использованы в косметологии, как экспрессный, безопасный и безреагентный метод определения типов кожи человека; в медицине, как возможность предотвращения заболеваний внутренних органов человека по потовыделениям его кожи (метод окситермографии позволяет делать количественные измерения).

AbsN_296

ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БЕРИЛЛОНА III, ИММОБИЛИЗОВАННОГО В ПОЛИМЕТАКРИЛАТНУЮ МАТРИЦУ

Саранчина Н.В.*, Суханов А.В.*, Казакова Т.А.**, Дедков Ю.М.**, Гавриленко Н А.*, Проскурнин М.А.***

**Томский государственный университет, Томск, saranchina@mail.tsu.ru*
*** Московский Государственный областной университет, Москва*
****Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва*

Бор находит широкое применение в различных отраслях хозяйственной деятельности человека и относится к числу элементов, важных для биосферы. Как избыточное накопление, так и недостаток бора в окружающей среде нежелательны, что обусловливает необходимость контроля его содержания в природных водах, почвах и различных биологических объектах.

Одним из реагентов применяемых для определения бора является бериллон III. Комплексное соединение бериллона III с бором устойчиво к действию света. Кроме того, он превосходит все другие реагенты на бор по чувствительности. Реакция бора с бериллоном III достаточно селективна, что позволяет использовать ее для прямого определения бора в водах питьевого и хозяйственного водоснабжения.

Одним из направлений в аналитической химии является использование реагентов, иммобилизованных на твердых носителях, которые применяют для разработки чувствительных элементов для твердофазной спектрофотометрии, визуального тестирования и волоконно-оптических сенсоров. Несомненный интерес для иммобилизации реагентов представляют прозрачные полимерные материалы.

Цель настоящей работы состояла в исследовании возможности применения полиметакрилатной матрицы (ПММ) с иммобилизованным бериллоном III для определения бора.

Полиметакрилатную матрицу в виде прозрачной пластины толщиной (0,60±0,04) мм получали радикальной блочной полимеризацией. Из исходной пластины вырезали пластины размером 6,0×8,0 мм массой около 0,05 г. Иммобилизацию бериллона III в ПММ проводили его сорбцией из водного раствора в статическом режиме. Матрицу выдерживали в 0,1 % растворе реагента в течение 5 мин. При этом матрица окрашивалась в красный цвет с максимумом поглощения при 530 нм. При исследовании влияния pH раствора реагента на его сорбцию в ПММ показано, что сорбция реагента происходит в широком диапазоне pH от 1 до 12.

С целью установления оптимальных условий определения бора изучена зависимость аналитического сигнала от pH раствора и времени контакта фаз. Сорбция бора ПММ с иммобилизованным реагентом и образование комплекса происходит в широком диапазоне pH от 3 до 12. В присутствии бора ПММ изменяет свой цвет с красного на фиолетовый с максимумом поглощения 560 нм. Бор образует с бериллоном III комплекс в молярном соотношении компонентов 1:1. При нагревании окраска развивается быстрее, поэтому ПММ после их контакта с раствором бора нагревали в течение 15 мин при температуре 60^0С. Диапазон линейности градуировочной зависимости составляет 0,5-10,0 мг/л.

Таким образом, проведенное исследование показало возможность использования ПММ с иммобилизованным бериллоном III для определения бора методом твердофазной спектрофотометрии.

AbsN_367

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ

Светлов Д.А., Агеева Ю.А., Яшкин С.Н.

ГОУ ВПО "Самарский государственный технический университет", г. Самара,
physchem@samgtu.ru

Для придания твердому адсорбенту заданных хроматографических свойств с целью увеличения его эффективности и селективности разделения по отношению к исследуемой группе соединений не редко проводят модифицирование его поверхности различными способами, одним из которых является нанесение слоя неподвижной жидкой фазы. При этом селективность хроматографического разделения заметно возрастает за счет того, что в данных условиях кроме адсорбционного механизма удерживания дополнительно реализуется и распределительный.

В продолжение начатых ранее исследований в работе было изучено хроматографическое поведение некоторых метил-, фтор-, хлор-, бром-, йод-, нитро-, циано- и гидроксипроизводных адамантана с различным числом заместителей и их положением в адамантановом каркасе на колонке (длина 90 см, внутренний диаметр 1 мм) с графитированной термической сажей (ГТС) марки Carbopack B-DA ($S_{уд}$=100 $м^2/г$), поверхность которой модифицирована полярной неподвижной жидкой фазой (НЖФ) Carbowax 20M со степенью пропитки 4% ("Supelco"). Экспериментальные результаты показали, что удерживание исследованных соединений на модифицированной ГТС в первую очередь обусловлено адсорбцией молекул на поверхности сажи, поскольку порядок элюирования в ряду адамантан, 1-метиладамантан, 2-метиладамантан, 1,3-диметиладамантан и 1,3,5-триметиладамантан остается таким же как и на "чистой" ГТС, в то время как на "чистой" НЖФ Carbowax 20M происходит обращение порядка элюирования. Кроме этого осуществленное модифицирование поверхности ГТС позволило увеличить селективность разделения 1- и 2-метиладмантанов и достигнуть их полного разделения, в случае остальных 1- и 2-замещенных адамантанов (фтор, хлор, бром, йод и гидрокси) также селективность разделения возросла по сравнению с "чистыми" ГТС и НЖФ Carbowax 20M. Необходимо также отметить, что для 1- и 2-производных адамантана, содержащих электроноакцепторные заместители происходит обращение элюирования данных изомеров и порядок выхода молекул соответствует удерживанию на ГТС. За счет сильного влияния на хроматографическое удерживание поверхности сажи на колонке с модифицированным сорбентом удалось разделить смесь *цис*- и *транс*-1,4-диметиладамантанов, что невозможно осуществить в условиях газо-жидкостной хроматографии на НЖФ Carbowax 20M.

Также в работе были определены термодинамические характеристики сорбции (ТХС) производных адамантана на модифицированной полярной НЖФ Carbowax 20M ГТС: константы распределения, константы Генри, энтальпии и энтропии сорбции. Сопоставление экспериментально полученных значений энтальпий сорбции на НЖФ Carbowax 20M и на модифицированной монослоем НЖФ Carbowax 20M саже, с мольными дифференциальными теплотами адсорбции на ГТС показало, что энергетический вклад одной функциональной группы в адсорбцию на модифицированном адсорбенте практически постоянен в ряду моно-, ди- и тризамещенных адамантанов, содержащих заместитель в узловом положении, и составляет в зависимости от его химической природы от 3 до 12 кДж/моль.

Количественно оценены адсорбционный и абсорбционный вклады в хроматографическое удерживание изученных функциональных производных адамантана.

AbsN_366

ИССЛЕДОВАНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО УДЕРЖИВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОФЕНА В УСЛОВИЯХ ГАЗОАДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ

Светлов Д.А., Мурашов Б.А., Яшкин С.Н.

ГОУ ВПО "Самарский государственный технический университет", г. Самара, physchem@samgtu.ru

Из углеродных адсорбентов, использующихся в хроматографической практике для разделения смесей близких по структуре и физико-химическим свойствам органических соединений, наиболее часто применяют графитированную термическую сажу (ГТС). Данный адсорбент обладает плоской химически, энергетически и математически однородной поверхностью, которая весьма чувствительна к геометрическому и электронному строению анализируемых молекул.

В настоящей работе в условиях газоадсорбционной хроматографии на колонке с ГТС марки Carbopack C ("Supelco") длиной 1 м и внутренним диаметром 1,5 мм было изучено хроматографическое поведение моно- и дизамещенных тиофенов (метил-, бром-, йод-, нитропроизводные). Для исследованных соединений экспериментально были определены индексы удерживания Ковача на ГТС в широком диапазоне температур (423-523 К), а также основные равновесные термодинамические характеристики адсорбции (ТХА) – константа Генри адсорбционного равновесия, мольная дифференциальная теплота адсорбции, энтропия и теплоемкость адсорбции. С использованием модельных смесей было показано, что ГТС можно успешно использовать для хроматографического разделения производных тиофена, содержащих различные заместители. Так, на основании экспериментально полученных коэффициентов селективности можно заключить, что ГТС обладает высокой селективностью по отношению к моно- и дизамещенным тиофенам, в которых одни и те же функциональные группы находятся в разных положениях ароматического гетероцикла. В ходе исследований были подобраны оптимальные условия газохроматографического разделения производных тиофена (температура колонки, объемная скорость газа-носителя).

В рамках полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции (ПМСТА) в работе на основании данных о геометрии исследованных соединений в газовой фазе (газовая электронография) и значениях параметров атом-атомных потенциальных функций (ААП), были теоретически рассчитаны ТХА изученных соединений на базисной грани графита. Различие полученных теоретических и экспериментальных результатов не превышает погрешность хроматографических измерений, что позволяет говорить о возможности прогнозирования удерживания функциональных производных тиофена на графитоподобных адсорбентах, что является основой для бесстандартной идентификации данной группы веществ в ходе хроматографического анализа. Решение последней задачи является особенно актуальным, т.к. исключает необходимость применения высокоселективных детекторов.

AbsN_169

СЕЛЕКТИВНАЯ ПО ГЛУБИНЕ ДИАГНОСТИКА ЭЛЕМЕНТНОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА УЛЬТРАТОНКИХ СЛОЁВ ПОВЕРХНОСТИ

Семенов В.Г., Панчук В.В.

Химический факультет Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Петродворец, val_sem@mail.ru

Прошло 50 лет с момента открытия в 1958 г. Рудольфом Мессбауэром явления резонансной ядерной флуоресценции. Основанный на этом явлении спектральный метод получил название мессбауэровской спектроскопии (иногда - ядерной гамма-резонансной спектроскопии). Метод сразу же превратился в мощный аналитический инструмент, нашедший широкое применение в различных областях науки и техники, таких как материаловедение, химия, биология, геология, минералогия и др. Как и большинство спектральных методов –

мессбауэровская спектроскопия основана на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом, приводящем к определенным энергетическим переходам и имеет сходство с такими широко известными в аналитической практике методами, как радиоспектроскопические методы (ЯМР и ЭПР) или методы атомной и молекулярной спектроскопии. Интенсивное развитие рентгеновской оптики поверхности стимулировало появление ряда новых поверхностно-чувствительных методов, в основе которых лежит комбинация эффекта полного внешнего отражения (ПВО) и различных спектроскопических и дифрактометрических методик, среди которых находится и мессбауэровская спектроскопия. Использование особенностей геометрии скользящего падения в рентгеновских и мессбауэровских экспериментах позволило создать новый селективный по глубине поверхностно-чувствительный метод - мессбауэровскую рефлектометрию (МР), определяющую профиль распределения сверхтонких взаимодействий на ядрах резонансных атомов в ультратонких слоях поверхности. Данные, получаемые с помощью МР, имеют очень важное значение для таких областей как: магнетизм поверхностей и границ раздела, диффузионные и адсорбционные процессы на поверхности, химия поверхности (катализ, коррозия) и т.д. Интенсивное развитие исследований по ядерному резонансному рассеянию на синхротронных источниках излучения привело к появлению МР синхротронного излучения (МР СИ). Пульсирующий характер СИ позволил выделять ядерно-резонансный отклик среды с помощью временной развертки рассеянного импульса.

В докладе будут рассмотрены физические основы мессбауэровской спектроскопии и её применение для селективного по глубине элементного и фазового анализа поверхности на основе принципов рентгеновской оптики. Примеры практического применения нового подхода будут проиллюстрированы результатами исследований профилей распределения сверхтонких полей для различных объектов пониженной размерности (многослойные синтетические структуры и ультратонкие слои поверхности). Предполагается изложить последние достижения по возбуждению ядерных резонансных уровней с помощью источников синхротронного излучения и рассмотреть экспериментальные результаты и методы их обработки с целью извлечения селективной по глубине информации.

AbsN_255

МЕТОДОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ А-АМИНОКИСЛОТ

Селифонова Е.И., Чернова Р.К., Косырева И.В., Пысина М.В.

Саратовский государственный университет, Саратов, chernov-ia@yandex.ru

Широкое применение α-аминокислот в пищевой, микробиологической промышленности, сельском хозяйстве и др. связано с разработкой простых, дешевых и экспрессных способов их определения, особенно при скрининговом обследовании объектов. Таким требованиям удовлетворяет метод зонального электрофореза на целлюлозной поддерживающей среде с последующей визуализацией выделенных зон. В представленной работе рассмотрена методология отделения группы основных аминокислот (гистидин, аргинин, лизин), базирующаяся на особенностях строения этих аминокислот (наличие в радикалах протонируемых азотсодержащих групп). Указанный фактор приводит к увеличению положительного заряда частиц и, следовательно, должен привести к увеличению подвижности их в кислых средах при электрофорезе. Ранее было показано, что молекулярная масса аминокислот не является определяющим фактором при их электрофоретическом разделении. Проведенные исследования электрофоретической подвижности 20 α-аминокислот показали, что возможно отделение указанных основных аминокислот (отдельно и суммарно) из различных смесей с другими α-аминокислотами. Всего изучено более 12 различных композиций смешанных растворов аминокислот. Проведено электрофоретическое отделение лизина от смеси 8 аминокислот (глицина, серина, пролина, цистеина,изолейцина,аспарагиновой кислоты, фенилаланина, триптофана) в интервале исходных концентраций лизина 5.10^{-3} – 5.10^{-1}М и исходной концентрации остальных аминокислот 1.10-2 М при соотношениях лизин:аминокислоты от 1:1 до 1:30. Во всех случаях наблюдались две четкие зоны: лизина и смеси остальных аминокислот. Надежное отделение, четкость пятен и линейная зависимость

интенсивности пятен от концентрации лизина были положены в основу его количественного определения.

Рассчитаны основные параметры разделения гистидина, аргинина и лизина (число теоретических тарелок –N, высота эквивалентной теоретической тарелки – H, относительная подвижность – W) из разных смесей аминокислот. Буферными электролитами явились 30% уксусная кислота и цитратно-фосфатный раствор (pH=2,6).

Выявлено влияние исходных водных и солянокислых растворов основных аминокислот на особенности их электрофоретичского поведения. Показано, что при хранении водных растворов аминокислот в течение нескольких недель наблюдается уменьшение их электрофоретической подвижности, что находит объяснение с позиций ассоциативных равновесий. Подкисление растворов способствует их стабилизации. Подобраны условия для визуализации выделенных зон с помощью органических реактантов.

Нами апробирована методика оценки интенсивности окраски, полученных электрофореграмм, визуализированных нингидрином, с применением сканера фирмы «Acer Scan Prisa 340 P» с программой Photoshop 6,0.

Необходимую часть изображения усредняли до 1 пикселя и оценивали его цветность в стандартных единицах цветности R, G, B. Для каждой аминокислоты выбирали наиболее яркий канал (по коэффициентам корреляции градуировочных графиков). Приведены коэффициенты чувствительности уравнения регрессии и коэффициента корреляции. Оценка правильности разработанных методик проводились способом «введено-найдено». Относительная погрешность определения варьируется в интервале 6-15%. Нижняя граница определяемых содержаний составляет 10^{-4}–10^{-6} моль/л. Разработана методика определения лизина в кормах и биологических жидкостях.

AbsN_371

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДКЕТОНАМИ

Сидельников А. В., Бикмеев Д. М., Зильберг Р. А., Кудашева Ф. Х., Майстренко В. Н.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, V_maystrenko@mail.ru

В настоящее время в вольтамперометрии интерес вызывают методы анализа, основанные на обработке многомерных данных, полученных с использованием мультиэлектродных систем. Такие системы призваны решать новый тип аналитических задач – классификации и распознавания образов. Одной из таких задач является установление идентичности между анализируемыми и стандартными растворами. При этом не обязательно определять каждый компонент раствора, результатом анализа является интегральная оценка, т. е. «химический образ» раствора – его «отпечаток пальцев». Химические образы могут совпадать или не совпадать для различных растворов, вывод об идентичности или различии между ними делается с использованием методов хемометрики. Преимуществом мультиэлектродных систем является экспрессность и универсальность анализа, возможность «обучения» в зависимости от состава исследуемого объекта, а также использование массива информации от всей вольтамперометрической кривой, применение импульсных методов и модулирование сигнала.

Для получения химических образов многокомпонентных растворов в работе предложено использовать вольтамперограммы, полученные с применением вольтамперометрической системы разделенных ячеек и стеклоуглеродных электродов, модифицированных полиариленфталидкетонами (ПАФК). Обработку данных проводили методом главных компонент (PCA) и методом независимого моделирования аналогий классов (SIMCA). Показано, что в указанных условиях возможна удовлетворительная классификация растворов электролитов при одновременном использовании трех электродов, модифицированных различными ПАФК. Доля правильно идентифицированных растворов зависит от природы полимера и конструкции ячейки (одно- или трехэлектродный вариант) и изменяется в пределах от 60 до 90 %. Ошибочная классификация не превышает 30 %.

AbsN_372

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ТРУБЧАТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ РАСПОЗНАВАНИЯ МОТОРНЫХ МАСЕЛ

Сидельников А. В., Бикмеев Д. М., Зильберг Р. А., Кудашева Ф. Х., Майстренко В. Н.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, V_maystrenko@mail.ru

Моторное масло при использовании в двигателе внутреннего сгорания постепенно «стареет». Этот процесс является естественным для рабочего цикла современных двигателей. Снижение активности присадок и окисление базового масла в конечном итоге приводит к его несоответствию требованиям стандарта по одному или нескольким показателям. Такое масло признается непригодным для дальнейшего использования, утрачивает свои потребительские свойства и приводит к повышению степени изношенности поверхности трущихся деталей. В общем случае время эксплуатации моторных масел зависит от условий работы двигателя, его технического состояния, качества самого масла и др. В связи с этим одной из актуальных проблем при эксплуатации моторных масел является своевременный контроль их качества, а также установление фальсификатов.

Одним из решений этой проблемы является использование многомерных подходов к получению максимального количества информации из аналитических данных. Основной задачей является выбор наиболее информативного метода получения массива данных об исследуемом объекте.

Цель работы – разработка вольтамперометрической системы трубчатых электродов для решения задачи идентификации моторных масел. Исследованы двенадцать образцов моторных масел, относящиеся к группам синтетических, полусинтетических и минеральных масел. Массив аналитических данных формировали регистрацией вольтамперограмм восстановления стандартного вещества (маркера) – о-нитроанилина – в системе трубчатых электродов после его накопления в пленке моторного масла. Установлено, что природа моторных масел влияет на форму вольтамперограмм восстановления о-нитроанилина для различных масел.

С использованием метода главных компонент (PCA), дискриминационного анализа и регрессии на латентные структуры (PLS-DA) показана возможность классификации различных моторных масел на основе массива данных, полученных из вольтамперометрических кривых при регистрации вольтамперограмм в системе трубчатых электродов.

AbsN_239

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕДУРЫ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ЭНДОГЕННЫХ КАННАБИНОИДОВ ДЛЯ ИХ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ПЛАЗМЕ КРОВИ

Сидорова А.А., Алексеева А.В., Григорьев А.В.

Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет, ЦКП «Аналитическая спектрометрия», csu@delfa.net

Эндогенные каннабиноиды (*виродамин*, *анандамид*, 2-*арахидоноилглицерол)* – жирорастворимые нейротрансмиттеры – обладают рядом важнейших физиологических функций: отвечают за работу репродуктивной системы женщин, поддерживают тонус кровеносных сосудов, а также являются маркерами онкологических заболеваний и патологий центральной нервной системы (шизофрения, рассеянный склероз и др.).

Основными проблемами их определения является низкий уровень концентраций (0.15 – 1.40 нг/мл) и многокомпонентность биологических матриц (плазме крови, амниотической и фолликулярной жидкостях, грудном молоке и др.).

Для решения поставленной задачи нами разработана процедура твердофазной экстракции эндогенных каннабиноидов с последующим хромато-масс-спектрометрическим определением (LC-TQMS, Agilent 1200, Varian 320).

Для оптимизации условий анализа ВЭЖХ-МС и отработки процедуры твердофазной экстракции использовали стандартные вещества виродамина (*Vir*) и дейтерированных

анандамида (*AEA-d8*) и 2-арахидоноилглицерола (*AG-d8*). Для предотвращения деградации эндоканнабиноидов растворы их стандартов и проб в течение рабочего дня хранили при 4°С (термостат “Biosan SH100”).

После серии проведенных экспериментов выбраны следующие условия хроматографического разделения: колонка: Pro C18 RS (“YMC-Pack”), 100×2.1 мм, 3 мкм; подвижная фаза: 75% ацетонитрила, 0.1% муравьиной кислоты, 1 мМ ацетата аммония; скорость – 0.3 мл/мин. Времена удерживания *Vir*, *AEA-d8* и *AG-d8* составили 1.5, 4.6 и 6.5 мин, соответственно.

Максимальная чувствительность МС-детектирования получена при следующих условиях электроспрей ионизации: температура осушающего газа – 400°С; напряжение на игле – 4.5 кВ; напряжение на капилляре – 48 В; энергия фрагментации – 10 В; напряжение на МКП – 1.65 кВ. В режиме SRM пределы обнаружения изомеров *Vir (m/z* 356.3→62.0*)* и *AEA-d8 (m/z* 356.3→62.0*)* составили 0.8 нг/мл, *AG-d8 (m/z* 387.3→96.2*)* – 8.5 нг/мл.

Для оптимизации условий твердофазной экстракции эндоканнабиноидов на патронах С18 (Oasis HLB 1cc, Waters) варьировали природу и состав элюента (ацетонитрил, метанол, вода, этилацетат, хлороформ). Показано, что максимальной элюирующей способностью обладает ацетонитрил, однако при этом степень извлечения эндоканнабиноидов составила лишь 35%. Использование в качестве элюирующей системы смеси ацетонитрила и этилацетата (7:3, об.), содержащей муравьиную кислоту, привело к увеличению степени экстракции до 75–80%. Дополнительное концентрирование за счет последовательных стадий упаривания и перерастворения в меньшем объеме позволило снизить предел обнаружения эндоканнабиноидов в 8 раз (виродамин и анандамид – 0.1 нг/мл, 2-арахидоноилглицерол – 1 нг/мл), что достаточно для их определения в плазме крови человека.

AbsN_240

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЛФАЛАНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ГИДРОЛИЗА В ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

Сидорова А.А., Алексеева А.В., Григорьев А.В.

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,

ЦКП «Аналитическая спектрометрия», csu@delfa.net

Цитостатический противоопухолевый препарат мелфалан (производное хлорэтиламина) используется для лечения множественной миеломы, нейробластомы, саркомы мягких тканей конечностей и рака легких. Консервативное химиотерапевтическое лечение (внутривенные инъекции) чаще всего приводит к интоксикации организма, при этом доза лекарства доставляемого к очагу поражения оказывается недостаточна и у многих больных развиваются рецидивы. В связи с этим возникает необходимость в поиске и разработке новых подходов к лечению.

В институте онкологии им. Петрова предложена методика интраоперационной изолированной перфузии легкого (ИПЛ), в процессе которой происходит доставка терапевтических доз препарата в легкое при его минимальной системной концентрации.

Эффективность этого процесса, в т.ч. отсутствие системного сброса лекарства в кровоток было исследовано нами на противоопухолевом препарате Мелфалан с использованием метода хромато-масс-спектрометрии.

В ходе разработки методики определения мелфалана и продуктов его гидролиза (гидроксимелфалана и дигидроксимелфалана (Рис. 1)) были оптимизированы условия хроматографического разделения. Оптимальный состав подвижной фазы составил 30% CH_3CN, 1% ледяной уксусной кислоты, скорость потока подвижной фазы 150 мкл/мин. Условия электроспрей ионизации были также подобраны экспериментально (температура осушающего газа 330^{0}С, скорость газа 10 л/мин, давление 40 *psig*, напряжение фрагментора 100 В). Вклад изотопов хлора ^{35}Cl / ^{37}Cl в молекулах мелфалана и гидроксимелфалана дает специфические сигналы на масс-спектре 305 / 307 / 309 m/z и 287 / 289 m/z для мелфалана и

гидроксимелфалана соответственно. Пределы обнаружения при данных условиях составили 0,5 нг/мл (мелфалан), 2 нг/мл (моногидроксимелфалан) и 15 нг/мл (дигидроксимелфалан).

Мелфалан (М) *Гидроксимелфалан (ГМ)* *Дигидроксимелфалан (ДГМ)*

Рис. 1 *Мелфалан и продукты его гидролиза*

Так как мелфалан в водных средах быстро переходит сначала в моногидроксимелфалан, а затем в более стабильный продукт дигидроксимелфалан, то для правильной и точной оценки содержания мелфалана в перфузате, тканях легкого и плазме крови проводилось определение концентрации его конечного продукта – дигидроксимелфалана. Для этого все образцы перед основными стадиями пробоподготовки подвергали гидролизу (4 ч. при 60^0С). При таких условиях мелфалан количественно переходит в ДГМ.

В разработанных условиях исследованы образцы ткани легкого, перфузата и плазмы крови более 10 пациентов после проведения процедуры ИПЛ, полученные результаты подтверждают большую эффективность процедуры и хорошо соотносятся с клинической картиной.

Работа выполняется совместно с НИИ онкологии им. Петрова (г. Санкт-Петербург).

AbsN_172

ПРИМЕНЕНИЕ СИСТЕМ РЕГИСТРАЦИИ ФИРМЫ ООО «МОРС» В СОВРЕМЕННЫХ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОМЕТРАХ

Э.Г.Силькис, А.С. Станкевич , А.И. Зиганшин, М. В.Лощенов

ООО «МОРС», г. Троицк, ooo-mors@mail.ru

Фирма ООО «МОРС» с целью модернизации эмиссионных спектрометров изготовила 148 различных систем регистрации спектров различных типов в период с 1996 года по 2009 год. Настоящий доклад посвящен новым разработкам систем регистрации, осуществленных в 2009г., и их применениям в различных типах современных эмиссионных спектрометров.

Выполнена разработка фотоэлектронной кассеты (ФЭК) для широкодиапазонного спектрометра ЛИЭС-2М [1], использующего 23 линейные ПЗС типа ТСД1304 DG (фирмы Тошиба, Япония). Одновременно регистрируемый спектральный диапазон – 188-980нм, дисперсия спектрографа для диапазона 188-410 нм – 5.4 А/мм, для диапазона 410-980 нм – 33 А/мм. Для уменьшения длительности единичного цикла накопления и считывания (при большом числе ПЗС) до величины 6 мс в электронике управления ПЗС предусмотрена специальная промежуточная память, позволяющая фиксировать большое число кадров. После завершения накопления осуществляется передача данных в операционную память компьютера (по шине USB) и производится типовая обработка спектра. Разработана новая аналитическая программа под операционную систему WIN XP. Программа имеет ряд новых функциональных возможностей (по сравнению с ранее применяемой версией 2000 г.), их перечень приводится в докладе; В программное обеспечение для ЛИЭС-2М введено управление генератором и поворотом столика с пробой, есть режим регистрации по единичному лазерному импульсу и режим накопления по группе импульсов (2-10) со смещением пробы. Созданный ЛИЭС-2М апробирован на эталонах почв и геологических образцов, в докладе приводятся полученные значения по чувствительности более 50 элементов. Например, чувствительность по Au составила величину менее 1 ppm при работе в режиме «единичный импульс».

ФЭК-9 для спектрографа ПГС-2 применена в спектрометре, использующем в качестве источника возбуждения плазмотрон, с вдуванием порошковых проб аргоном [2].

Особенностями этого спектрометра являются высокая чувствительность, возможность анализа большого количества пробы благодаря специализированному вводу пробы. В докладе приведены параметры работающего спектрометра и примеры зарегистрированных спектров.

В спектрометре, использующем в качестве источника возбуждения плазмотрон, с вдуванием порошковых проб гелием [3], применена ФЭК-9 для спектрографа ПГС-2. Особенностями этого спектрометра являются высокая чувствительность регистрации в геологических образцах таких элементов, как F, Cl, Br и J. Линии этих элементов регистрируются в области 480-700 нм, дисперсия спектрографа -3.37 А/мм.

Проведена разработка эмиссионной приставки к газовым хроматографам [4]. В программное обеспечение введена возможность индикации процесса поступления газов из колонки в разрядное устройство эмиссионного спектрографа (СВЧ-разряд в аргоне) одновременно по 5 линиям различных газов. Чувствительность по S (зарегистрированной в области 921 нм) составила 0.0001 масс.долей процента.

Литература

1. ЛИЭС-2М разработан в НПО «Тайфун» под руководством А.М. Скрипкина.
2. Разработка спектрометра осуществлена в Институте физики (г.Красноярск) под руководством Г.С. Чурилова.
3. Разработка спектрометра осуществлена в ГЕОХИ (г.Москва) В.Н. Саввиновой и Ю.С.Сукачем.
4. Проект по разработке газового хроматографа с эмиссионной приставкой осуществлен в Институте химии нефти СО РАН (г.Томск) под руководством А.А.Великова.

AbsN_338

ВЛИЯНИЕ ДИХЛОРИДА ОЛОВА(II) НА СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ГЕТЕРОЦЕПНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Симанова С.А.[1] Афонин М.В.[1], , Бурмистрова Н.М.[1], Ширяева О.А.[2], Карпов Ю.А.[2]
[1]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ), С.-Петербург,* sasimanova@gmail.com
[2]*Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности (ГИРЕДМЕТ), Москва*

Известно, что в присутствии дихлорида олова(II) улучшаются сорбционные и экстракционные свойства многих сорбентов и экстрагентов по отношению к хлорокомплексам платиновых металлов. Добавление $SnCl_2$ рассматривается, как введение лабилизирующей добавки. Однако, детальные исследования влияния $SnCl_2$ на сорбционные и экстракционные свойства фактически отсутствуют. Дихлорид олова(II) в солянокислых растворах образует ион $SnCl_3^-$, который обладает ярко выраженными лигандными свойствами [1].

Получены данные по влиянию дихлорида олова(II) на сорбционное извлечение хлорокомплексов Pt(II), Pt(IV) и Rh(III) ($C_{мет.}$=3 ммоль/л) из солянокислых и хлоридных растворов (0.1 – 1.0 М HCl и NaCl) при небольшом избытке $SnCl_2$. Сорбцию проводили при 18 ^{0}С в течении 1 часа на полиметиленсульфиде (~60 масс. % S) и сероазотсодержащем сорбенте “МИТХАТ” (~ масс. S 47%; N 10%). Сорбционную емкость определяли анализом растворов до и после сорбции по стандартным методикам.

Ранее было установлено, что из растворов 0.1 М HCl и NaCl в отсутствии $SnCl_2$ полиметиленсульфид извлекает Pt(II) только на 25%, при этом Pt(IV) в сопоставимых условиях не извлекается. В присутствии $SnCl_2$ при изменении соотношения M:Sn – от 1:1 до 1:8 степень извлечения платины(II) увеличивается от 50% до 100% соответственно, а для платины(IV) – от 27% до 100%.

При сорбционном извлечении хлорокомплексов Pt(II) и Pt(IV) из растворов 0.1-1.0 М NaCl в присутствии $SnCl_2$ при соотношении M:Sn – от 1:4 до 1:8, как для платины(II) так и для

платины(IV) процент извлечения составляет 90-95%, а при соотношении 1:1 извлечение достигает 30%.

Было установлено, что при 18 ^{0}C в 0.1-1.0 M HCl хлорокомплексы родия(III) сорбентом МИТХАТ не извлекаются. Однако при добавлении $SnCl_2$ в соотношении Rh:Sn – от 1:1 до 1:8 степень извлечения составляет 60-70%.

Улучшение сорбционных свойств гетероцепных сорбентов по отношению к хлорокомплексам платиновых металлов в присутствии $SnCl_2$ объясняется образованием в исследуемых растворах более лабильных комплексов состава $[PtCl_2(SnCl_3)_2]^{2-}$ и $[RhCl(SnCl_3)_5]^{3-}$, а так же их гидролизованных форм (в растворах NaCl), которые были идентифицированые методом ЭСП [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке ведомственной целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы" (РНП.2.1.1.1277) и гранта РФФИ (07-03-00597).

Литература

1. YU.N. Kukushkin, P.G. Antonov / Sov. Sci. Rev. B. Chem., Vol. 10, 1987 pp. 275-318
2. Rima Tarozaite et. al. / Chemija. 2007. Vol. 18. No. 4. p. 1-8

AbsN_279

РАЗДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ СУЛЬФАТОКОМЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ НА ГИДРАТИРОВАННОМ ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ

Симанова С.А., Абовская Н.В., Бондаренко Т.С.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, sasimanova@gmail.com

Сернокислые и сульфатные растворы, наряду с солянокислыми и хлоридными, относятся к основным системам, которые широко используются в аффинаже и при аналитическом определении платиновых металлов (ПМ). Одной из сложных задач в аналитической практике является разделение платиновых металлов.

В данном сообщении обсуждаются условия разделения микроконцетраций бинарных смесей сульфатокомпклексов: иридия (IV,IV,IV)-палладия(II), иридия(IV,IV,IV) – родия(Ш), иридия (III,III,IV) –палладия(II), иридия(III,III,IV) -родия(Ш) на гидратированном диоксиде циркония (ГДЦ).

Сорбцию трехъядерного "синего" оксосульфата иридия (IV,IV,IV) – $K_{10}[Ir{\cdot}O_2(SO_4)_9]{\cdot}2H_2O$, трехъядерного "зеленого" оксосульфата иридия (III,III,IV) - $K_{10}[Ir_3{\cdot}O(SO_4)_9]{\cdot}3H_2O$, "желтого"сульфата родия(Ш)- $Rh_2(SO_4)_3{\cdot}14H_2O$, сульфата палладия палладия (II) -$PdSO_4{\cdot}3H_2O$ проводили из разбавленных сернокислых растворов ($C_{H_2SO_4}$ =0,01 моль/л, $C_{ПМ}$ =10^{-4} моль/л) в динамических условиях на колонке диаметром 4мм с навеской воздушно-сухого сорбента 1,0 г (фракция 0,5 – 0,8 мм) со скоростью потока 3,6 мл/мин.

Исследования в динамических условиях сорбции сульфатокомплексов палладия (II) и родия(Ш) на ГДЦ, переведенном в сульфатную форму, показали, что палладий(II) и родий(Ш) в данных условиях не извлекаются. Однако, ГДЦ, переведенный в сульфатную форму, извлекает иридий(IV,IV,IV) и иридий (III,III,IV) из растворов "синего" и "зеленого" оксосульфатов иридия.

Экспериментальные результаты разделения в динамических условиях смесей сульфатокомплексов иридия (IV,IV,IV)-палладия (II), иридия (IV,IV,IV) – родия (Ш), иридия (III,III,IV) –палладия (II), иридия(III,III,IV) -родия(Ш) в 0,01M H_2SO_4 показали, что практически полное разделение удалось достичь на стадии сорбции. В этих усло-виях сульфатокомплексы палладия (II) и родия(Ш) практически не сорбируются ГДЦ и обнаруживаются в фильтрате, а оксосульфаты иридия после сорбции элюируются 1M H_2SO_4.

Таким образом, ГДЦ может быть рекомендован для разделения бинарных смесей сульфатокомплексов иридия, родия и палладия (Спм=10^{-4} –моль/л) из слабокислых растворов (0.01M H_2SO_4) в динамических условиях.

AbsN_291

ВЫСОКОСТАБИЛЬНЫЙ СЕНСОР НА ПЕРОКСИД ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Н. А. Ситникова[1], А. А. Карякин[2]

[1]*Факультет наук о материалах, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

[2]*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*, natvav@gmail.com

Определение пероксида водорода является важной задачей экологического мониторинга и контроля промышленного производства. Кроме того, современная медицина рассматривает H_2O_2 как важнейший аналит, являющийся маркером окислительного стресса, развития таких заболеваний как рак, атеросклероз, сахарный диабет и др [1]. Это открывает перспективы использования датчиков на пероксид в клинической диагностике и мониторинге состояния пациента *in vivo*.

В 1994 г. в нашей лаборатории впервые показана способность берлинской лазури (БЛ, гексацианоферрат (II) железа (III)) к селективному восстановлению пероксида водорода в присутствии кислорода [2]. На настоящий момент БЛ считается наиболее эффективным электрокатализатором восстановления пероксида водорода.

Однако, существует ряд задач, требующих длительного мониторирования H_2O_2, для решения которых операционная стабильность сенсоров на основе БЛ оказывается недостаточной.

В работе впервые предложен способ стабилизации каталитического покрытия БЛ гесацианоферратами других переходных металлов, изоструктурными БЛ.

Синтез пленок и исследование их электрохимических свойств проводили методом циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Методом хроноамперометрии при постоянном потоке с использованием wall-jet электрода изучены каталитические свойства пленок. Транспортные свойства исследованы методом спектроскопии электрохимического импеданса. Методом АСМ изучена морфологию пленок. Методом хроноамперометрии при постоянном потоке и в batch- режиме исследованы аналитические характеристики разработанных сенсоров на пероксид водорода.

Путем послойного осаждения БЛ и гексацианоферрата никеля, каталитического и буферного слоев, удалось понизить константу инактивации стабилизированного покрытия на 4 порядка величины по сравнению с нестабилизированной пленкой БЛ. Создан сенсор на пероксид водорода, обладающий высокими аналитическими характеристиками: чувствительность анализа составила 0.12 А/М·см^2, нижний предел обнаружения - $5\cdot10^{-8}$ М, линейный диапазон определяемых концентраций - $5\cdot10^{-8}$ М - $1\cdot10^{-4}$ М. Несмотря на уменьшение чувствительности сенсора на основе стабилизированного покрытия по сравнению с сенсором на основе БЛ в 2.5 раза, сохранение отношения сигнала к шуму позволяет сохранить неизменным линейный диапазон определяемых концентраций.

Авторы благодарят гранты УМНИК 6206р/8525, РФФИ-07-03-12211-офи за финансовую поддержку.

Литература

[1] Yorek, M.A. *Free Radical Research*, 2003. 37: p. 471-480.

[2] A.A. Karyakin, O.V. Gitelmacher, E.E. Karyakina. *Anal. Chem.* 67 (1995) 2419-2423.

AbsN_173

ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНО-ИСКРОВОГО ЭКСПРЕСС АНАЛИЗАТОРА ЛИЭС-2 ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

Скрипкин А.М., Силькис Э.Г, Самохин А.Н.,Григорьев В.В.

ГУ «НПО «ТАЙФУН», Калужская об.,г. Обнинск, skr@typhoon.obninsk.ru

Проблема определения редкоземельных металлов (лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций, иттрий и др.) на сегодняшний день весьма актуальна по целому ряду причин. Анализ редкоземельных элементов (р.э.) интересен также в связи с тем, что они, как правило, являются нейтронопоглощающими микропримесями в конструкционных графитах (к.г.) и контроль их концентрации определяет пригодность к.г. для строительства ядерных реакторов; традиционно интересен анализ в различных объектах драгоценных металлов, которые всё чаще используются в целях придания бактерицидных свойств материалам одежды и некоторым продуктам питания.

В связи с этим значительный интерес для определения и исследования р.э. может представлять лазерно-искровой эмиссионный метод и реализующий его лазерно-искровой эмиссионный спектроанализатор (ЛИЭС-2), разработанный в НПО «Тайфун» (г. Обнинск). ЛИЭС-2 позволяет практически без длительной и сложной подготовки проб; без применения химических реагентов, спектрально чистых газов и химической посуды за несколько минут в автоматизированном режиме, в твердой пробе определять до 80 химических элементов. В качестве источника возбуждения использован импульсный Nd-лазер в режиме модулированной добротности, общий спектральный диапазон за один лазерный импульс 190–960 нм, реальное разрешение спектрографа по спектру в диапазоне 190-430 нм не хуже 0.012 нм. Система регистрации ООО «МОРС» ФЭК-24 /БМЗ расположена на 2 –х полудисках в форме круга Роуланда внутри полихроматора С-5036/2512, разработанного в ООО «МОНИТОРИНГ» (г. Санкт-Пб).

Авторами работы успешно выполнены эксперименты по наблюдению и анализу микроколичеств р.э. и драгоценных металлов в эталонах золотосодержащих руд на уровне 0.1 - 1.0 ppm с использованием автоматизированного экспресс-анализатора ЛИЭС-2.

Особенно актуальна задача экспресс-анализа геологических проб с использованием ЛИЭС-2. За один лазерный импульс в исследуемом образце породы или руды может быть определено более 40 элементов по 2-3 аналитическим линям.

Лазерно-искровой эмиссионный метод, по своим методологическим характеристикам несколько подобен рентгенофлуоресцентному методу контроля, но отличается более высокой чувствительностью и возможностью анализа легких элементов, например, лития.

AbsN_375

РЕАЛИЗАЦИЯ МЕТОДА КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ НА ВЫСШЕМ МЕТРОЛОГИЧЕСКОМ УРОВНЕ

Скутина А. В.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»), г. Екатеринбург, avs@uniim.ru

Метод кулонометрического титрования – абсолютный, высокоточный метод измерений химического состава веществ, рекомендуемый Консультативным комитетом по количеству вещества – Метрология в химии Международного Бюро мер и весов в качестве первичного метода. Метод кулонометрического титрования основан на законе Фарадея, который устанавливает связь между массой вещества, выделяющегося на электроде в процессе реакции и количеством израсходованного при этом электричества.

В Уральском научно-исследовательском институте метрологии (ФГУП «УНИИМ») в 80-х годах XX века была разработана и аттестована Установка высшей точности для воспроизведения, хранения и передачи единицы массовой доли основного вещества в стандартных образцах химических веществ методом кулонометрического титрования УВТ 14-А-81.

В 2008-2009 гг. на базе УВТ 14-А-81 был создан Государственный первичный эталон (ГПЭ) единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах, и материалах на основе кулонометрического титрования, отвечающий современному уровню достижений в электрохимии и приборостроении. В состав Государственного первичного эталона входят: стандартные образцы состава чистых химических веществ, кулонометрическая ячейка разработки ФГУП «УНИИМ» с комплектом электродов, высокостабильный источник тока с функцией измерения времени, комплекс средств измерений для определения количества электричества и нахождения конечной точки титрования, весы лабораторные электронные I (специального) класса точности. Сбор и обработку измерительной информации осуществляет специальная программа.

Проведено исследование метрологических характеристик эталона по массовой (молярной) доле компонента на трех типах государственных стандартных образцов состава чистых химических веществ – калия фталевокислого кислого (бифталата калия), калия двухромовокислого (бихромата калия) и динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилона Б) - и по массовой (молярной) концентрациии компонента на материале стандартного образца состава раствора соляной кислоты различных концентраций. По результатам исследований установлены метрологические характеристики государственного первичного эталона.

Результаты проведенных международных сличений эталона с аналогичными эталонами (высокоточными установками) США, Германии, Словакии, Японии, Кореи, Китая, Бразилии, Мексики показали, что разработанный эталон находится на уровне национальных эталонов ведущих мировых метрологических центров.

Внедрение разработанного Государственного первичного эталона позволит снизить погрешность государственных стандартных образцов (ГСО) состава чистых химических веществ и выпускаемых с их использованием ГСО состава растворов ионов и других ГСО состава в 2-3 раза, что, в свою очередь, позволит повысить точность и достоверность аналитического контроля качества воды и других объектов в экологии и здравоохранении, при испытаниях продукции в целях подтверждения ее соответствия в химической, атомной, фармацевтической, пищевой промышленности, черной и цветной металлургии и других отраслях.

AbsN_171

ЛОКАЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАК НОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В.

ГОУ ВПО Самарский государственный технический университет, Самара,
july_rub@mail.ru

Исследование и анализ поверхности всегда был актуальной проблемой, для разрешения которой используются самые разнообразные физические и физико-химические методы. Причем предпочтение отдается локальным методам анализа.

Исследования последних лет показывают, что электрохимическая характеристика твердой фазы несет в себе всю необходимую информацию для оценки ее состава и кристаллической структуры. Расширение систематических исследований в данной области обуславливает применение новых методов и приемов. Одним из таких методов является локальный электрохимический анализ (ЛЭА).

В настоящее время ЛЭА как самостоятельное научное направление, обладающее своей методологией и техникой эксперимента, динамично развивается, а сам метод имеет широкое практическое применение, как в научных исследованиях, так и в производственной практике.

Локальный электрохимический анализ - это совокупность способов исследования и анализа поверхности твердофазных объектов. Представлены методы ЛЭА – вольтамперометрия, хроноамперометрия, хронопотенциометрия, потенциометрия, гибридные способы. Перспективным оказалось использование прижимных ячеек, позволяющих локализовать электрохимический процесс в любой заданной точке поверхности образца, не нарушая ее первоначального состояния. Представлено аппаратурное оформление метода ЛЭА – полярографы и потенциостаты; электрохимические толщиномеры покрытий; электрохимические фазовые анализаторы поверхности; компьютерное обеспечение методов ЛЭА.

Различные варианты метода ЛЭА оказался достаточно плодотворным в решении таких проблем, как:

- элементный и фазовый анализ металлов, сплавов, порошковых и композиционных материалов (твердые растворы, эвтектические и перитектические структуры, системы с промежуточными и интерметаллическими фазами, металлические порошки);
- контроля качества защитных покрытий и пленок – определение толщины; фазовый и элементный анализ; оценка защитных свойств;
- исследование диффузионных процессов в металлических и полупроводниковых системах;
- исследование анодных и коррозионных свойств металлов и сплавов.

Весьма перспективно использование ЛЭА в исследовании структуры (кристаллической и электронной) твердых веществ, наноматериалов. Происходит проникновение метода ЛЭА в нетрадиционные области: в физику твердого тела, коррозию металлов и сплавов.

В настоящее время метод ЛЭА является весьма надежным инструментом исследования и анализа поверхности. Благодаря компьютерным технологиям значительно возросла интенсификация процесса исследования, его трудоемкость существенно снизилась, а разнообразие объектов и обширная информация, получаемая с помощью ЛЭА, позволяют поставить его в один ряд с классическими и общепризнанными методами.

AbsN_234

МЕЗОПОРИСТЫЕ СОРБЕНТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОМ НИКЕЛЯ, С РЕГУЛИРУЕМОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ ПОР

Слижов Ю.Г., Фаустова Ж.В., Гавриленко М.А., Самбуева О.Б.

Томский государственный университет, Томск, dce@mail.ru

Пористые материалы широко используются в промышленности и научных исследованиях в качестве гетерогенных катализаторов и их носителей, адсорбентов для очистки, разделения, концентрирования различных газовых и жидких смесей, и их хроматографического анализа. Они могут быть получены из широкого ассортимента твердых оксидов, металлов и их сплавов, углерода, твердых органических и металлоорганических соединений с заданным комплексом химических и физических свойств.

Актуальными являются вопросы получения силикатных материалов с упорядоченной структурой мезопор, высокой удельной поверхностью (более 1000 $м^2/г$) и наличием идентичных по геометрии пор, например, цилиндрических, с регулируемым диаметром в диапазоне 2–50 нм. Синтез их основан на применении темплатных агентов, склонных к самоорганизации, которые приводят к формированию регулярного пористого пространства с двух- или трехмерной решеткой пор.

В данной работе путем варьирования соотношения компонентов реакции синтезированы сорбенты с различными структурными характеристиками ($S_{уд}$ и $d_{пор}$) и различной толщиной слоя оксида кремния (0,25 - 5,0 микрон). Полученные сорбенты на основе хроматона и тетраэтоксисилана подвергали дальнейшему модифицированию путем нанесения комплекса ацетилацетоната никеля из раствора.

Результаты проведенного термогравиметрического анализа свидетельствуют о том, что полное выгорание цетилтриметиламмонийбромида происходит при 600°С с экзотермическими максимумами при 200, 335 и 522°С. Вид кривой изменения веса образца показывает, что образование сорбентов происходит в две стадии. Первая стадия характеризуется испарением физически адсорбированной воды, а также воды, образующейся в результате полимеризации поверхностных и части объемных гидроксильных групп. Вторая стадия связана с реакциями остаточных этоксигрупп.

Хроматографическую полярность сорбентов определяли по модифицированному методу Роршнайдера по отношению к Карбопаку В с использованием в качестве эталонов бензола, этанола, метилэтилкетона и нитрометана. Для оценки способности фазы к селективным взаимодействиям рассчитаны изостерические теплоты адсорбции, характеризующие удержание сорбатов.

Установлено, что адсорбция в каналах немодифицированного сорбента практически полностью определяется дисперсионными силами, при этом присутствие участков с локально сосредоточенной электронной плотностью (на π–связях) в молекулах этилена и пропилена не сказывается на энергиях их взаимодействия с атомами решетки полученного материала. Для модифицированных сорбентов происходит усиление взаимодействий за счет хемосорбции, а также вследствии большего вклада физической адсорбции из-за увеличения числа мезопор.

Таким образом, в ходе работы синтезированы новые мезопористые материалы с наноструктурированными порами высокой повторяемости на основе тетраэтоксисилана. В процессе исследований разработана методика получения сорбентов с заданной толщиной слоя силикагеля (0,25–5,00 мкм) и с заданной удельной поверхностью (600–20 $м^2/г$), изучены структурные и хроматографические свойства сорбентов.

AbsN_29

СОПОСТАВЛЕНИЕ ГОСУДАРСТВЕННЫХ И ОТРАСЛЕВЫХ (МПР РФ) НОРМАТИВНЫХ ДОКУМЕНТОВ (НД) ПО КОНТРОЛЮ КАЧЕСТВА РАБОТЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ

Смагунова А.Н.

Иркутский государственный университет, Иркутск, smag@chem.isu.ru

В настоящее время контроль качества работы аналитической лаборатории регламентируется государственным НД [1], а в лабораториях Министерства природных ресурсов Российской Федерации (МПР РФ) – отраслевыми НД [2, 3]. Их отдельные рекомендации отличаются между собой, а некоторые – некорректны, поэтому цель данного сообщения состоит в критическом рассмотрении НД [1-3].

Нами доказывается необходимость введения в НД [1-3] классификации систематических погрешностей (СП) на детерминированную постоянную (ДПСП) и детерминированную случайную (ДССП) [4], что обусловлено различием вызывающих их причин и статистических приёмов оценивания. Независимые оценки ДПСП и ДССП облегчают поиск их источников. На конкретном примере показано, что алгоритм внутрилабораторного оперативного контроля (ВОК) показателя повторяемости НД [1] более эффективен по сравнению с алгоритмом [2]. Рекомендации по организации оперативного контроля точности, предлагаемые НД [1] и [2], отличаются мало. Доказывается некорректность рекомендации [2], указывающей, что если результат контроля $К_к$ больше его норматива К, контроль повторяют с помощью другой пробы. В этих условиях велика вероятность не обнаружить ДССП. Учитывая специфику работы аналитических служб МПР РФ, в [2] подробно рассмотрен внутренний приёмочный контроль качества результатов анализа отдельной партии проб, который тоже следует отнести к ВОК; в НД [1] аналогичный алгоритм, названный выборочным статистическим контролем, изложен хуже.

Более надёжную информацию о качестве работы аналитических лабораторий получают при внутрилабораторном статистическом контроле (ВСК), основанном на статистической обработке результатов ВОК случайной ($R_к$) и систематической ($К_к$) составляющих погрешности. ВСК включает альтернативный и количественный варианты. Показано, что при

количественном варианте ВСК некорректно оцениваются выбросы, что приводит к необоснованному улучшению показателей качества работы лаборатории. Для этих целей нами предлагается использовать r-критерий, что требует на основе результатов контроля ($R_к$ или $К_к$) создать новую выборку, вариантами которой являются относительные расхождения сравниваемых результатов анализа. В НД [3] после получения качественной выборки результатов $R_к$ и $К_к$ для выявления случайной и систематической составляющих погрешности предлагается использовать три критерия: t-критерий, критерий «ничтожных погрешностей» и критерий Z – «запас точности». Первый из них позволяет выявлять ДПСП, второй – оценить значимость вклада ДПСП в суммарную погрешность; третий – обнаружить ДССП, но приём для расчёта её оценки отсутствует.

Предложен новый алгоритм для статистической обработки результатов $R_л$ и $К_к$, позволяющий раздельно найти точечные оценки прецизионности, ДПСП и ДССП с последующим расчётом значимости их вкладов в погрешность результатов анализа.

Литература

1. МИ 2335-2003 // Екатеринбург: УНИИМ, Метрон, 2003. – 79 с.
2. ОСТ 41-08-214-04 УКАР // М: РИС. ВИМС. 2004. – 92 с.
3. ОСТ 41-08-265-04 УКАР // М: РИС. ВИМС. 2004. – 80 с.
4. Каплан Б.Я., Филимонов Л.Н., Майоров И.А. Метрология аналитического контроля производства в цветной металлургии // М: Металлургия, 1989. – 200с.

AbsN_306

ДНК-СВЯЗЫВАЮЩИЕ НАНОПЛЕНКИ ДЛЯ МАЛДИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОЛИГОНУКЛЕОТИДОВ.

Смирнов И. П., Позмогова Г. Е.

Институт физико-химической медицины Минздрава РФ, Москва,
smirnov_i@hotmail.com

Многие современные биоаналитические методы анализа основаны на идентификации коротких фрагментов ДНК и продуктов их ферментативных превращений и широко используется в медико-биологических исследованиях, в частности, например, для решения задач генотипирования. Получение наиболее адекватных результатов в этой области связано с развитием матрично-ассистированной лазерной десорбционно-ионизационной времяпролетной масс спектроскопии (МАЛДИ ВМС).

Высокая скорость в сочетании с возможностью мультипликативного анализа делают МАЛДИ ВМС привлекательным для задач медицинской генной диагностики.

Недостатками, ограничивающими его производительность, является чувствительность присутствию в анализируемых образцах солей щелочных и щелочноземельных металлов, а также поверхностно-активных веществ. Для успешного анализа, требуется, таким образом, проведение дополнительного шага очистки и концентрации ДНК, что обычно реализуется либо на основе микроколоночной обращеннофазовой хроматографии, либо с использованием катионо-обменной смолы. Оба подхода требуют существенного времени, при этом обработка катионно-обменной смолой не удаляет поверхностно-активные вещества и уменьшает порог детекции.

Предложенный в настоящей работе метод, включающий стадии подготовки образца и МС-анализа, основан на свойствах некоторых нанопленок связывать ДНК из растворов.

Разработаны варианты покрытий стальной МАЛДИ-мишени водонерастворимыми ионогенными пленками, основанными на полиэтиленимине или полиалламине с толщиной в несколько десятков нанометров, связывающими ДНК из ферментативных реакционных смесей и удерживающих ДНК на поверхности в процессе её отмывки от остатков солей и поверхностно-активных компонентов ферментативных буферов. Связанные ДНК-фрагменты элюируются с такой поверхности при нанесении МАЛДИ матрицы, что делает возможным выполнять масс спектрометрический анализ после ее кристаллизации непосредственно на той же поверхности.

Таким образом концентрацию и обессоливание образца может быть осуществлена за один шаг непосредственно на стальной МАЛДИ мишени. Метод работает для широкого диапазона длин олигонуклетидов (от 5 до 60-меров) и позволяет наблюдать в масс спектрометре их сигналы с хорошей чувствительностью и разрешением (для коротких фрагментов ограниченного шириной изотопного пакета). Разработанный метод использовался для задач экзонуклеазного сиквенса олигонуклеотидов, а также генотипирования вариабельных участков гена *rpoB Mycobacterium tuberculosis,* ассоциированного с формированием туберкулезной устойчивости к действию антибиотиков. Полученные пленки легко удаляются с поверхности и мишень может быть повторно использована как для стандартного МАЛДИ анализа, так и для повторного нанесения таких же пленок.

Предложенный подход носит универсальный характер и может быть применен, например, для развития методов протеомного анализа.

AbsN_244

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВРАЩАЮЩИХСЯ СПИРАЛЬНЫХ КОЛОНОК.

Соин Ан.В., Савонина Е.Ю, Марютина Т.А.
Учреждение российской академии наук Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, soin@yrd.ru

Основными методами, применяемыми при количественном определении нефтепродуктов (НП) в почвах, в настоящее время, являются ИК-спектроскопический, флуориметрический, газохроматографический и гравиметрический. Для извлечения нефтепродуктов из образцов почв перед инструментальным определением используют встряхивание на шейкере в статическом режиме. Недостатком подобной пробоподготовки является длительность процесса экстрагирования и большой расход органического растворителя (гексан, хлороформ, четыреххлористый углерод). Кроме того перед инструментальным определением требуется очистка экстракта на хроматографической колонке, заполненной силикагелем или оксидом алюминия.

Ранее нами была показана возможность применения вращающихся спиральных колонок (ВСК) для выделения углеводородов (УВ) из почв. Анализируемый образец почвы удерживается в колонке под действием поля центробежных сил, возникающем при планетарном вращении колонки. Пропущенные через вращающуюся колонку с удерживаемым в ней образцом почвы, органические растворители пригодны для инструментального определения в них НП. В целом на пробоподготовку затрачивается не более 20 минут.

В настоящей работе проведена оценка эффективности экстрагирования нефтепродуктов в динамическом режиме с использованием ВСК и при статическом экстрагировании. Получена кривая элюирования для оценки времени (и объема растворителя), необходимого для полного извлечения нефтепродуктов из образца почвы. Исследования проводили на модельных образцах, полученных на основе стандартного образца чернозема карбонатного легкосуглинистого, загрязненного дизельным топливом и бензином АИ-80. Определение нефтепродуктов в экстракте проводили методом газовой хроматографии с масс селективным детектором и ИК-спектрометрии.

В работе показано, что степень извлечения нефтепродуктов из образцов почв с использованием ВСК составляет не менее 92%, при этом более 90% от общего количества экстрагируемых УВ извлекается в первые 10 мл растворителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №09-03-00757 и Программы Президиума РАН

AbsN_190

КАЧЕСТВЕННАЯ И КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ

Соколова М.Д., Давыдова М.Л. *Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск*, marsokol@mail.ru

Устойчивость полимерных смесей и их способность к длительной эксплуатации определяется взаимодействием на границе раздела фаз, т.к. в подавляющем большинстве подобные смеси являются термодинамически несовместимыми. Для интенсификации взаимодействия на границе раздела фаз применяют различные добавки (блок-сополимеры и привитые сополимеры, дисперсные наполнители с высокой поверхностной активностью).

В представляемой работе в качестве межфазных добавок в композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС и сверхвысокомолекулярного полиэтилена СВМПЭ применены высокодисперсные наполнители, в т.ч. нанодисперсные (природные цеолиты, нанодисперная шпинель магния). Перенос наполнителей из фазы в фазу и переход их из свободнодисперсного состояния в состояние дисперсии в вязком полимере происходит в процессе механического перемешивания, вследствие чего условия процесса смешения и порядок введения наполнителя оказывают решающее влияние на его распределение между фазами. Это влияние иногда более существенно, чем влияние различий в сродстве полимеров смеси к поверхности данного наполнителя. В работе исследована эффективность нескольких технологических способов введения дисперсных добавок в композиции на основе смесей полимеров.

Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСА) получена оценка распределения добавок в различных локальных зонах сложной полимерной системы на качественном и количественном уровне. Ранее подобных наглядных результатов невозможно было получить: влияние вводимых добавок оценивалось по изменению надмолекулярной структуры полимеров и косвенными физико-механическими, релаксационными и др. методами. При совместном использовании СЭМ и РСА удалось идентифицировать добавки цеолита и шпинели магния по элементам их составляющих в зонах сканирования гетерогенной системы – эластомерной матрице, включения СВМПЭ.

На основании результатов комплексных структурных, физико-механических исследований разработана технология изготовления полимерэластомерных нанокомпозиций с повышенным уровнем эксплуатационных свойств, позволяющая максимально реализовать структурную активность нанонаполнителей в сложной композиции. Суть разработки заключается в определенной последовательности введения нанодисперсных наполнителей, что обеспечивает локализацию наночастиц на границе раздела полимерных фаз и способствует формированию развитого переходного межфазного слоя.

AbsN_189

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СМЕСЕВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ МЕТОДОМ АСМ

Соколова М.Д., Шадринов Н.В.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутский государственный университет им. М.К. Аммосова, г. Якутск, marsokol@mail.ru

Особый класс полимерных композиционных материалов представляют эластомерные нанокомпозиты, в эластомерной матрице которых распределены различные наполнители (нанонаполнители), образующие области размером менее 100 нм. Свойства таких материалов сильно меняются даже при очень малых концентрациях наполнителя благодаря его большой удельной поверхности.

Описание физико-механических свойств эластомерных и полимерных материалов на наномасштабном уровне является важной и современной научной задачей, конечной целью

которой является создание новой теоретической базы для прогнозирования свойств композитов на основе эластомерных матриц, в частности для использования в изготовлении резин уплотнительного назначения, в том числе для техники Севера [1].

Взаимодействие активных наполнителей в эластомерной матрице контролируется с применением как стандартных физико-механических испытаний эластомерных материалов, так и с применением микроскопии - электронной и зондовой сканирующей (СЗМ) [3]. Без преувеличения можно утверждать, что в абсолютном большинстве случаев СЗМ является единственно возможным инструментом исследования физических свойств нанообъектов. [4]

В представляемой работе, структурные исследования с качественным и количественным анализом проведены методом атомно-силовой микроскопии. Объектами исследования были выбраны композиты на основе: резиновой смеси В-14 (эластомерная матрица), сверхвысокомолекулярного полиэтилена СВМПЭ (полимерный модификатор) и наноактивных наполнителей, улучшающих взаимодействие несовместимых полимеров (механоактивированный природный цеолит и шпинель магния).

С помощью сканирующей зондовой микроскопии получены информации о строении поверхности, фазового контраста и локальной жесткости. Измерены механические свойства композитов (твердость и модуль упругости), шероховатость поверхности, размеры включений и расстояния предполагаемых межфазных границ и измерены локальные силы адгезии на наномасштабном уровне.

Литература

1. Корнев Ю.В., Юмашев О.Б., Жогин В.А., Карнет Ю.Н., Яновский Ю.Г., Гамлицкий Ю.А.// Сравнительные оценки микро- и макрофизикомеханических свойств эластомерных композитов в экспериментах по наноиндентированию и макропрочности. Каучук и резина 2008 №6, стр. 18
2. Морозов И.А.// Влияние структуры эластомерного нанокомпозита на его механические свойства. Автореферат диссертации, - Пермь 2008, стр. 3.
3. Быков В.А. Разработка и освоение производства приборов и оборудования для нанотехнологии. Российские нанотехнологии, Том 2, №1 – 2007г., стр. 34.
4. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Учебное пособие для ВУЗ-ов, - г. Нижний Новгород, 2004г.

AbsN_142

МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ТЕРМОДЕСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА, СЕРЫ, ФОСФОРА И МЫШБЯКА

Солнцев С.А., Нагорнов К.О., Капустин В.И.

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет), ssolntsev@inbox.ru

Метод термодесорбции, или метод термической вспышки, широко применяется при исследовании адсорбционных явлений в физике поверхности, при изучении механизмов катализа в условиях вакуума и т.д. В качестве детекторов десорбирующихся молекул обычно используют датчики давления, микровесы, масс-спектрометры.

Нами разработан метод термодесорбции, применимый в условиях воздуха атмосферного давления, в котором в качестве детектора использован поверхностно-ионизационный термоэмиттер ионов, селективно ионизирующий органические соединения азота, серы, фосфора и мышьяка. Метод позволяет определять несколько физико-химических характеристик органических соединений – энергию активации термической десорбции $E_{десор.}$ с поверхности носителя пробы, энергию активации поверхностной ионизации $E_{акт.}$ органических соединений на поверхности термоэмиттера, дрейфовую подвижность ионов $\mu_{0;1}$, образовавшихся на поверхности термоэмиттера. В качестве носителя проб использована платиновая спираль, в качестве материала активного элемента селективного термоэмиттера ионов – микролегированный сплав молибдена. Метод позволяет анализировать любые, в том числе водные, растворы проб органических соединений и характеризуется чувствительностью, достигающей 10^{-13} грамм.

При ионизации органических соединений, десорбирующихся с поверхности носителя проб, на поверхности термоэмиттера ток коллектора ионов имеет вид пика, причем величины $E_{десор}$, температура максимума пика T_0 и скорость нагрева пробы dT/dt связаны известным соотношением:

$$\frac{E_{десор.}}{kT_0} \cdot e^{\frac{E_{десор.}}{kT_0}} = \frac{\nu T_0}{dT/dt}, \qquad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, $\nu \approx 10^{12}$ Гц – частота тепловых колебаний органических молекул на поверхности материала носителя пробы. Вольт - амперная характеристика зазора «термоэмиттер – коллектор» имеет два участка. На первом она имеет вид:

$$I(U) = \frac{9}{8} \cdot \frac{\varepsilon_0 \mu_{0;1}}{(d - d_0)^3} \cdot (U - U_0)^2 \qquad (2)$$

а на втором – вид:

$$I\ (T, E) = A \frac{P}{T^{5/2}} \exp(-\frac{\Delta E_{акт.} - e(eE)^{1/2}}{kT}) \qquad (3)$$

Здесь А – константа, d – расстояние «термоэмиттер - коллектор», e – заряд электрона, E – напряженность электрического поля у поверхности термоэмиттера, U – напряжение «термоэмиттер – коллектор», ε_0 – диэлектрическая постоянная, P – парциальное давление органических молекул у поверхности термоэмиттера, U_0 и d_0 – параметры, определяемые геометрией прибора.

Исследован модельный набор органических соединений на основе азота, серы, фосфора и мышьяка, отражающий основные типы валентных связей в органических соединениях: восемь типов органических соединений азота – представители первичных, вторичных, третичных и гетероциклических аминов, а также нитрозосоединений; пять типов органических соединений серы; по два типа органических соединений фосфора и мышьяка. Разработана методика экспериментальных исследований и создан макетный прототип термодесорбционного спектрометра, который может быть использован в области аналитической химии, экологического мониторинга, при детектировании сверхмалых количеств органических соединений азота, серы, фосфора и мышьяка.

AbsN_183

ПРИМЕНЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ К ИССЛЕДОВАНИЮ ПРЕВРАЩЕНИЙ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ С ЦЕЛЬЮ СИНТЕЗА НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ.

Солодовниченко В.С.*, Антонова Т.В.**, Кряжев Ю.Г.*

**Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск,*
kriaghev@ihpp.oscsbras.ru

*** Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, г. Омск,*
antonova_omgu@rambler.ru

Разработка методов синтеза нанопористых углеродных материалов с контролируемой структурой является одной из актуальных задач в создании высокоэффективных адсорбентов, катализаторов и других функциональных материалов. Перспективным направлением в данной области является получение углеродных материалов путем дегидрогалогенирования карбоцепных галогенполимеров [1]. Однако имеющиеся в литературе сведения об образовании обогащенных углеродом продуктов в ходе превращений галогенсодержащих макромолекул свидетельствуют о возможности реализации различных механизмов таких процессов с получением, соответственно, конечных продуктов различной структуры.

В данной работе демонстрируется эффективность использования аналитических методов контроля состава реакционной среды и продуктов реакции для исследования кинетики и механизмов превращений галогенполимеров.

Потенциометрическое титрование в водно-органических средах использовалось для изучения дегидрохлорирования карбоцепных хлорполимеров (хлорированного

поливинилхлорида и композиции поливинилхлорид-поливинилиденхлорид) в ряде растворителей (тетрагидрофуран, диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетон) под действием различных оснований (гидроксиды щелочных металлов, амины). Обнаружены эффекты замедления реакции в результате комплексообразования оснований с образующимися хлорзамещенными полимерами с системой сопряжения (полихлорвиниленами), обладающими акцепторными свойствами, и реализации различных механизмов процесса (элиминирование HCl, нуклеофильное замещение атомов Cl на OH-группу) в зависимости от характера среды.

Методом термического анализа с масс-спектроскопией летучих продуктов пиролиза подтверждены предполагаемые структуры продуктов химического дегидрохлорирования полимеров и определены температурные интервалы различных стадий их термических превращений с образованием углеродного остатка.

Полученные данные позволили определить условия синтеза микропористых углеродных материалов двухстадийным превращением хлорполимеров – химическое дегидрохлорирование в органических средах и последующая термообработка. Изучение изотерм адсорбции N_2 выявило корреляции между условиями синтеза и параметрами пористой структуры полученных углеродных материалов.

Литература

1. Ю.Г. Кряжев, С.С. Букалов, В.А. Дроздов, В.А. Лихолобов. Структура пористого углерода, образующегося в результате химического дегидрогалогенирования и последующей термообработки галогенполимеров. //Журнал физической химии, 2007, т.81, № 3, С.1-3.

AbsN_186

РАЗВИТИЕ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ ДЛЯ ПОСЛОЙНОГО АНАЛИЗА ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Спрыгин Г.С., Григорович К.В.

Учреждение Российской Академии Наук Институт Металлургии и Материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, engaer@rambler.ru

Метод атомно-эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом позволяет быстро и точно анализировать широкий спектр элементов, а также изменение их содержания при послойном анализе от поверхности вглубь образцов.

В работе было проведено исследование основных источников искажения аналитических кривых при количественном послойном анализе, и разработана методика количественного послойного анализа состава и микроструктуры градиентных материалов, включающая количественный послойный анализ на спектрометре тлеющего разряда с последовательным микрорентгеноспектральным анализом кратеров ионного травления на растровом электронном микроскопе и анализом поперечных шлифов методом количественной оптической микроскопии.

Разработаны и аттестованы методами кулонометрии и фотометрии образцы с известной толщиной покрытия электрохимического хрома для калибровки методов количественного послойного анализа на спектрометрах тлеющего разряда. С их помощью исследованы метрологические характеристики метода и ограничения при определении толщины тонких покрытий (< 100 нм).

Проведено комплексное исследование различных градиентных материалов с применением разработанной методики количественного послойного анализа: образцов сталей с экспериментальным покрытием нитрида титана, детали автомобиля с азотированным слоем, анизотропной электротехнической стали с электроизоляционным покрытием, образцов магнитов системы Nd-Fe-B с защитными покрытиями.

AbsN_73

ПРОТОЧНЫЕ СОРБЦИОННО-ЖИДКОСТНО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ФЕНОЛОВ В ВОДАХ

М. А. Статкус, А.С. Сохраняева, Г.И. Цизин, Ю.А. Золотов

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, mstatkus@gmail.com

Современные методы химического анализа часто недостаточно чувствительны и селективны. Возможности методов могут быть расширены разработкой гибридных проточных систем анализа, включающих сорбционное концентрирование. Эффективность концентрирования в таких системах определяется химическими свойствами сорбента, извлекаемых микрокомпонентов, условиями проведения сорбции и т.д. Объединение концентрирования и определения в рамках одной системы усложняет выбор оптимальных условий проведения анализа, эти условия чаще выбирают эмпирически.

Мы предложили модель, описывающую поведение микрокомпонента на всех стадиях цикла анализа – при сорбции, десорбции и доставке зоны концентрата в детектор. В рамках детерминированной модели динамики сорбции использованы системы дифференциальных уравнений кинетики и материального баланса. Разработан способ решения обратных задач динамики сорбции (расчета параметров модели по экспериментальным данным), основанный на минимизации невязки между теоретической и экспериментальной динамическими выходными кривыми.

Выбраны условия концентрирования полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) из водных растворов на октадецилсиликагеле в проточной сорбционно-хроматографической системе. Рассчитаны параметры сорбционной системы: мертвый объем, коэффициент продольной дисперсии, коэффициенты распределения и массопереноса на стадиях сорбции и десорбции, построена изотерма сорбции. Разработана методика определения ПАУ в природных и питьевых водах. Пределы обнаружения ПАУ при концентрировании соединений из 15 мл воды и использовании спектрофотометрического детектора составили 1 – 90 нг/л.

Разработан проточный сорбционно-ВЭЖХ метод определения фенолов (11 приоритетных загрязнителей вод) в водах с использованием сорбента Strata-X – полистирола, химически модифицированного N-винил-2-пирролидоном. Пределы обнаружения фенолов при концентрировании из 10 мл воды составили от 0,3 до 2 мкг/л. Правильность определения ПАУ и фенолов в водах различных типов подтверждена методом «введено-найдено».

AbsN_49

МОДЫ СПЕКТРОВ КРС ОКСИДОВ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ С РАЗНОВАЛЕНТНЫМИ КАТИОНАМИ НА ИХ ОСНОВЕ

Стрекаловский В.Н., Вовкотруб Э.Г.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, vstrek1@yandex.ru

После внедрения лазеров, как источников возбуждения спектров КРС и многоканальных высокочувствительных детекторов их регистрации, метод получил широкое распространение в аналитической химии в связи с его возможностями при изучении фазовых превращений, нестехиометрии, точечных дефектов, диагностики поверхности и объема, нанообразований.

Нами накоплен опыт работы по спектроскопии КРС оксидов ZrO_2, CeO_2, Bi_2O_3 и твердых растворов на их основе. В сообщении проанализированы данные по информативности мод (линий) спектров КРС.

Каждое вещество имеет свой характеристический спектр, который определяется внутриатомными силами и массами атомов, участвующих в колебаниях. Для кристаллических

веществ спектр КР определяется его пространственной группой с помощью фактор-группового анализа. Оксиды MO_2 (M - Ce, Th, U) относятся к пространственной группе Fm3m и в соответствии с правилами отбора должны иметь в спектре одну линию (в области 465 $см^{-1}$), что подтверждено неоднократно, начиная с работы [1]. Отклонение от стехиометрии в оксидах Pr_6O_{11} и Tb_4O_7 с той же пространственной группой приводит к изменению спектра [2]. К аналогичному структурному типу флюорита относятся многочисленные твердые растворы (относящиеся к классу неупорядоченных соединений) на основе вышеуказанных оксидов при замещении четырехвалентных катионов на двух- или трехвалентные. Однако в спектрах КРС их наблюдается более сложная картина [3-5], которая значительно отличается в системах на основе CeO_2, по сравнению с системами на основе оксидов циркония или висмута. Главное отличие в спектрах твердых растворов с CeO_2 включает 2 момента: во-первых, наличие линии F_{2g}, характерной для пространственной группы Fm3m (465 $см^{-1}$) и, во-вторых, линии при 570 $см^{-1}$, связанной с изменением концентрации дефектов в кислородной подрешетке для систем на основе диоксида церия. Экспериментальные примеры изменения спектров КРС при переходе на наноуровень в системах на основе CeO_2 приведены в [6,7]. Отмечается важная роль при изучении поверхностных явлений от фазовых превращений вплоть до адсорбции газов (последнее на примере SnO_2).

Литература

1. Keramidas V.G., White W.B Raman spectra of oxides with fluorite structure // J.Chem.Phys. 1973, v.59, № 3, p.1561-1565
2. Стрекаловский В.Н., Спицын П.К., Вовкотруб Э.Г., Ковязина С.А. Спектры комбинационного рассеяния оксидов церия, празеодима и тербия со структурой флюорита. // Аналитика и контроль, 2002. Т.2, №5, с.550-556
3. Стрекаловский В.Н., Вовкотруб Э.Г. Спектроскопия комбинационного рассеяния материалов на основе диоксида циркония // Огнеупоры.1985,№ 3, с.27-36.
4. Ермакова Л.В., Стрекаловский В.Н., Вовкотруб Э.Г., Бамбуров В.Г. Структурные превращения в кристалле Bi_2O_3 и твердых растворов на его основе в интервале температур 25-750° С. // Ж.прикладной спектроскопии. 2002. т.69, № 1, с. 130-133.
5. Mc.Bride J.R., Hass K.J., Poindexter B.D., Weber W.H. Raman and XRD studies of $Ce_{1-x}Re_xO_{2-\delta}$, where Re – La, Pr, Nd, Eu, Gd and Tb // J.Appl. Phys. 1994, v.76, № 4,2435-2441.
6. Atsuchi M..,Toshiya T., Yasumori M., Masafumi K. Oxygen Chemical potencional variation in ctria basedsolid oxide. // Solid State Ionics. 2000, v. 135, p. 481-485.
7. Pagnier T., Boulova M., Sergent N., Bouvier P., Lucazeau G. Nanopowders and nanostructuried oxides: phase transitions and surface reactivity // J.Raman S. 2007, v.38, p.756-761.

AbsN_295

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭКОЛОГИЧЕСКОГО СТАТУСА ОРГАНИЗМА ЧЕЛОВЕКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ МИКРОБНЫХ МАРКЕРОВ

Струкова Е.Г., Ефремов А.А., Осипов Г.А., Качин С.В.

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, kachin@lan.krasu.ru

Применяемые на сегодняшний день в клинической практике методы определения микроэкологического статуса организма человека, а также диагностики инфекций имеют определенные ограничения и недостатки. Так, существенным недостатком классического бактериологического исследования, помимо дороговизны и длительности (7-10 дней), является невозможность оценить роль некультивируемых микроорганизмов в инфекционно-воспалительном процессе, прежде всего – анаэробов.

Отсюда вытекает востребованность в надежных экспресс-методах диагностики дисбактериозов и определения возбудителей инфекции. Одним из них является метод масс-спектрометрии микробных маркеров (МСММ), основанный на количественном определении маркерных веществ микроорганизмов (жирных кислот, альдегидов, спиртов, стеринов) непосредственно в клиническом материале. Метод позволяет за 2-3 часа провести полный цикл исследований по определению состава микробного сообщества непосредственно в

биологической среде (кровь, слюна, моча, ликвор, синовиальная или асцитическая жидкости, мокрота, мазки из зева, носовых и слуховых проходов, секреты половых органов, биоптаты и экссудаты тканей, смыв с кожи). Нижний предел определяемых содержаний отдельных соединений составляет 0,01 нг/мл.

В работе использовали газовый хроматограф Agilent 7890A с квадрупольным детектором Agilent 5975C. Пробу биологического материала 40 - 50 мкл переводили в летучие соединения с использованием N-орто-бис-триметилсилилацетамида и далее проводили известные операции хроматографического разделения компонентов и расчет содержания отдельных типов микробов. Метод позволяет определять до 57 типов микробов и грибков, присутствующих в биологической среде.

В качестве примера, приводятся результаты МСММ - анализов микрофлоры ротовой полости 20 человек, возраста 18 - 20 лет, проживающих в Красноярске. Установлено, что преобладающими являются такие группы микроорганизмов как *Streptococcus, Mycobacterium/Candida, Actinomyces viscosus*, микроскопические грибы, ситостерол. По некоторым группам микроорганизмов наблюдается большое превышение от нормы. Например, содержание *Streptococcus* превышает в 5 раз, а *Actinomyces viscosus* – в 12 раз, микроскопические грибы, ситостерол – в 9 раз.

По литературным данным общая обсемененность микробных сообществ в ротовой полости должна составлять $6168 \cdot 10^5$кл/г. По результатам эксперимента практически у всех обследуемых это значение превышает норму в 2 раза. Обсуждаются вероятные причины патологии и адекватные меры профилактики, в т.ч. с использованием эфирных масел растений Красноярского региона.

Приводятся данные о компонентном составе и бактерицидной активности эфирных масел мяты перечной, мелиссы лекарственной, пихты сибирской, можжевельника обыкновенного, дягиля лекарственного, тимьяна енисейского, укропа пахучего, сосны сибирской.

Установлено, что антимикробное действие эфирных масел распространяется практически на все группы микроорганизмов. Отмечено, что на кокковидные микроорганизмы эфирные масла влияют активнее, чем на палочковидные бактерии. Наибольшей резистентностью к биологически активным веществам растительного происхождения обладают вульгарный протей, синегнойная палочка, клебсиеллы.

AbsN_37

СОВРЕМЕННЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ НА БАЗЕ СПЕКТРОГРАФОВ ДФС-8 И ПГС-2 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДУГОВЫХ И ПЛАЗМЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ПЗС - РЕГИСТРАЦИИ СПЕКТРОВ

Сукач Ю.С., Савинова Е.Н., Колесов Г.М., Тюрин Д.А., Силкис Э.Г.[1]

Учреждение Российской академии наук Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, г.Москва, drkolesov@mail.ru

1Учреждение Российской академии наук Институт спектроскопии РАН (ООО «МОРС»), Московская обл., г.Троицк

В настоящее время, особенно в массовом анализе, вновь возрос интерес к прямым инструментальным методам исследования состава вещества и особенно к методу атомно-эмиссионной спектроскопии в виду его простоты и доступности. Из-за дефицита средств на новые приборы, задача оперативного анализа твердых порошковых проб различного состава решалась нами путем создания комплексных систем (см. рис.), включающих спектрографы ДФС-8 (с дугой постоянного тока) и ПГС-2 (с высокотемпературным гелиевым источником: плазматроном), фотоэлектронных кассет (ПЗС) и программного (компьютерного) обеспечения. Первоначально решалась задача определения платиновых металлов, серебра и золота (БМ) и

летучих, в частности галогенов, в природных образцах, композитных материалах и (БМ) во вторичном сырье и продуктах его переработки.

Для идентификации элементов использовались аналитические линии (нм):

Au - 267.595, Pt - 265.945, Rh - 343.489, Pd - 324.270, Ru - 343.674 и Cl - 725.66, Br-726.04, F - 720.23. Масса проб составляла от 30 до 50 мг; экспозиция – (30-40) с.

В качестве стандартных образцов (СОС) использовали базальт (JB), аляскитовый гранит (СГ-2) и глинистый сланец (ТВ) и др. Найденные оптимальные условия позволяли определять (непосредственно, без подготовки пробы): БМ на уровне $nx10^{-5}$%, галогены – $nx10^{-4}$%. В целом, имеющийся банк спектральных линий и разработанные программы компьютерной обработки спектров позволили: 1) существенно расширить линейность динамического диапазона, 2) получить доступ к библиотеке аналитических линий, быстро обнаруживать возможные наложения и помехи, 2) повысить чувствительность и точность (особенно при определении малых концентраций, 3-5 %), надежность и экспрессность (3-5 мин) анализа.

Повышенные характеристики методов подтверждены проведенными экспериментами с использованием стандартных образцов состава, контрольных эталонных проб и результатами параллельных измерений масс-спектральным и нейтронно-активационным методами.

Источники к спектрографам - дуговой (слева) и гелиевый (справа: схема и фото).

AbsN_84

ДИАГНОСТИКА ПЛАЗМЫ ДВУХСТРУЙНОГО ДУГОВОГО ПЛАЗМАТРОНА

Тагильцева Е.А.[1], Тагильцев А.П.[2], Зуев Б. К.[1]

[1]*Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, г Москва.*

[2]*ОАО «ГИРЕДМЕТ», г. Москва,* ddplazmatron1@yandex.ru

Двухструйный дуговой плазматрон, созданный в 70-е годы многократно усовершенствовался и довольно широко известен в аналитических лабораториях. Ряд работ посвящен диагностике плазмы [1,2]. Во многих работах измерялась эффективная температура. В работе [2] приведены данные локальной температуры.

Интенсивность аналитической линии, которая является измеряемым сигналом в эмиссионной спектроскопии, зависит от параметров плазмы: температуры, электронной концентрации. Кроме низких пределов обнаружения многими аналитиками отмечается ослабленное влияние валового и минералогического состава проб на результаты анализа. Ранее высказывалось предположение [2] о возможно высокой концентрации электронов в плазме дуги плазматрона, которая нивелирует условия возбуждения и ионизации для большинства элементов. Настоящая работа посвящена изучению распределения плотности электронов и эффективной температуры в аналитической зоне двухструйного плазматрона (ДДП). Экспериментальная установка состоит из ДДП-Y-100, устройства ввода пробы (УВП-5) [3] дифракционного спектрографа ДФС-8-3 с решеткой 1800 штр/мм, фотоэлектронной кассеты с программным обеспечением производства ООО «МОРС». Исследовались порошковые пробы, содержащие разные количества Na_2CO_3. Эффективные температуры определялись по относительным интенсивностям атомных линий разных элементов. Атомные константы взяты из *http://www.physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html*. Электронные концентрации n_e измерялись по отношению интенсивностей ионной и атомной линий. На рис. приведены результаты определения температуры и электронной концентрации вдоль факела плазмы. Показано, что эффективная температура плазмы составляет 7000-8000К, электронная концентрация $n \cdot 10^{16}$ 1/см^3. Эффективная температура плазмы и электронная концентрация слабо зависят от присутствия легкоионизируемой примеси в пробе. Отмечено, что с увеличением расхода плазмообразующего газа температура плазмы незначительно растет, электронная концентрация понижается.

Полученные результаты позволили оптимизировать условия определения и выбор аналитической зоны для различных элементов.

Работа выполнена при поддержке Роснауки ГК 02.552.11.7067, ГК 01.648.11.3008.

Литература
1. Жеенбаев Ж., Энгельшт В.С. Двухструйный плазматрон, Фрунзе, ИЛИМ, 1983
2. Тагильцев А.П. Спектральные и химико-спектральные методы анализа проб сложного состава с использованием двухструйного дугового плазматрона. Диссертации на соискание уч. ст. кандидата тех. наук // Новосибирск, 1986 г.
3. Тагильцев А.П., Тагильцева Е.А. Устройство подачи порошковых проб при спектральном анализе на двухструйном дуговом плазматроне // Зав. лаб 2009 г, №6, с. 22-26.

AbsN_52

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ КЛЕТОК ЦИАНОБАКТЕРИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АТОМНО-СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ.

Тамбиев А.Х.,[1] Седых Э.М.,[2] Лябушева О.А.,[1] Банных Л.Н.,[2] Васильева С.Г., [1]Лукьянов А.А.[1]

[1] Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, биологический факультет, г.Москва

[2]Учреждение Российской академии наук Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского, г.Москва.

Элементный состав клетки - важная физиологическая характеристика как одноклеточных, так и многоклеточных организмов. Микроэлементы участвуют в метаболизме клеток, входя в состав коферментов. В связанном состоянии с белками, аминокислотами и другими органическими соединениями регулируют проницаемость мембран, биоэнергетические и другие стороны метаболизма. Влияние различных факторов на элементный состав клеток цианобактерий (представители древнейших родов; важнейшие фотосинтетики планеты) и распределение микроэлементов в клеточных фракциях целесообразно изучить, используя аналитические методы.

Рассмотрено влияние факторов химической и физической природы, к первым относится введение в среду культивирования различных микроэлементов (B, Mo, Se, Zn, V, Li) в повышенных концентрациях; ко вторым электромагнитное излучение низкой интенсивности миллиметрового диапазона (КВЧ-излучение).

Объектами исследования служили представители цианобактерий: Spirulina platensis, Spirulina maxima и Nostoc commune. Культивирование S. platensis, S. maxima проводили на питательной среде Зарука, N.commune – на среде BG-11. Исследуемые элементы вводили в среду в виде различных соединений, в широком интервале концентраций. Фракционирование биомассы проводили с получением клеточных фракций: хлороформная (ХФ) (гидрофобные белки, липиды), водно-метанольная (ВМФ) (низкотемпературные соединения, гидрофобные белки, цитоплазмы, моносахариды), осадок (фрагменты клеточной стенки, белки, полисахариды). КВЧ-облучение проводили с использованием прибора «АКВАСТИМ» (длина

волны 7,1 мм). Для определения макро- и микроэлементов в биомассе цианобактерий и выделенных клеточных фракциях использовали комплекс атомно-спектральных методов (АЭС-ИСП, ПААС, ЭТААС). Оптимизированы условия минерализации биологических и органических материалов при автоклавном и СВЧ-способах пробоподготовки (использовали смесь HNO_3 и H_2O_2). Общий элементный состав биомассы цианобактерий (Na, K, Mg, Ca, Fe, Mn, P, Cu, Mo, Zn, B, Cr, V, Li) определяли методом АЭС-ИСП на модернизированном полихроматоре JCAP-9000. Определение Zn и Li проводили методом ПААС. Особое внимание уделено разработке методики ЭТААС определения Mo и Se в клеточных фракциях, содержащих хлороформ и метанол.

Использование комплекса аналитических методов и интерпретация полученных результатов позволяет сделать важные научные выводы о способности цианобактерий аккумулировать биологически-значимые микроэлементы (B, Mo, Se, Zn, V, Li). В работе были показаны количественные изменения элементного состава клеток цианобактерий при введении в среду отдельных элементов (B, Mo, Se, Zn, V, Li). Впервые было выявлено действие КВЧ-излучения на изменение элементного состава клеток, и его влияние на уменьшение токсического действия Zn и увеличение накопление клетками Mo. Показано, что во фракциях клеточных компонентов цианобактерий большая часть Zn и Se связывается белками и полисахаридами, что свидетельствует о включении данных элементов в метаболизм клетки.

AbsN_204

АНАЛИЗ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ III-А ПОДГРУППЫ С КОМПЛЕКСОНАМИ, ПРОИЗВОДНЫМИ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ

Толкачева Л.Н.[1], Никольский В.М.[1], Феофанова М.А.[1], Смирнова Т.И.[2]

[1]*Тверской государственный университет, г. Тверь, p000797@tversu.ru*
[2]*Тверская государственная медицинская академия, г. Тверь*

Методы объемного определения элементов III-А подгруппы далеки от совершенства и есть необходимость в поиске новых комплексонометрических методов анализа как Al(III), так и Tl(III). В данной работе представлены результаты изучения комплексообразования синтезированных нами комплексонов, производных янтарной кислоты: иминодиянтарной кислоты (ИДЯК) и этилендиаминдиянтарной кислоты (ЭДДЯК), с такими металлами III-А подгруппы, как алюминий и таллий.

Перед нами стояла задача по определению состава и устойчивости образующихся комплексов, по выяснению влияния основности атома азота на устойчивость обнаруженных комплексов, по определению изменения устойчивости комплексов в зависимости от размеров ионов-комплексообразователей, а также по выяснению возможности использования синтезированных комплексонов в аналитической химии элементов III-А подгруппы.

В таблице представлены логарифмы констант устойчивости средних и протонированных комплексов Al(III) и Tl(III) с ИДЯК и ЭДДЯК при 295 К и ионной силе 0,1 (KNO_3).

Комплексон	Константа диссоциации бетаинового протона, pK_4	Логарифм константы устойчивости комплекса			
		AlL	AlHL	TlL	TlHL
ИДЯК	10,02	13,75 ± 0,04	31,5 ± 0,1	31,5 ± 0,1	33,6 ± 0,2
ЭДДЯК	9,84	14,6 ± 0,2	32,5 ± 0,4	35,1 [1]	28,1 [1]

Сравнение полученных данных по устойчивости изучаемых комплексов показывает, что, несмотря на более высокую основность атома азота ИДЯК, устойчивость средних комплексов Al(III) и Tl(III) с ЭДДЯК выше. Это связано с тем, что в комплексах этих металлов с ЭДДЯК реализуется большая дентатность лигандов, чем в комплексах с ИДЯК. Также очевидно, что устойчивость комплексов Al(III) с изученными комплексонами существенно ниже, чем соответствующие комплексы TL(III), что объясняется слишком малым размером иона алюминия для замыкания максимального количества хелатных циклов с комплексонами.

Полученные величины констант устойчивости комплексонов Al(III) и Tl(III) позволяют сделать вывод о возможности использования комплексонов, производных янтарной кислоты, для аналитического определения металлов III-А подгруппы.

Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках Целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009 – 2010 годы). Рег. № 2.1.1/6867

Литература

1. Горелов И.П., Колосова М.Х. Потенциометрическое исследование комплексообразования таллия (III) с некоторыми комплексонами // Журнал неорган. химии, 1973. Т. 18, № 1. С. 90 – 95.

AbsN_85

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА И РТУТИ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ КУЛОНОМЕТРИИ НА SCREEN-PRINTED ЭЛЕКТРОДАХ

Тимофеева Д.В., Цапко Ю.В., Ермаков С.С.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург,
dtimofeeva88@gmail.com

Одним из вариантов метода инверсионной кулонометрии [1] является метод, согласно которому для расчета количества электричества Q_∞, необходимого для полного превращения вещества, используется уравнение $Q_\infty = \frac{Q_t}{1-10^{-kt_э}}$, где k - кулонометрическая константа электрохимической ячейки, Q_t – количество электричества, затраченное на превращение вещества за время электролиза $t_э$.

Величина кулонометрической константы определяется выражением: $k = \frac{DS}{\delta V}$, то есть зависит от коэффициента диффузии определяемого иона D, толщины диффузионного слоя δ, площади рабочего электрода S и объёма раствора V. Степень извлечения аналита из раствора при проведении электролиза будет тем больше, чем больше соотношение S/V. Минимизировать объём анализируемого раствора (вплоть до 0,05 мл) при обычно используемой площади рабочего электрода (5 - 10 мм^2) возможно при использовании ячеек, изготовленных на основе screen-printed электродов.

Для электрохимических ячеек на основе screen-printed электродов был разработан метод расчёта констант, основанный на установлении зависимости величины количества электричества Q_t (или пропропорциональной ему величины площади S_t пика ионизации аналита) от времени электролиза. Способ заключается в расчете значения k по уравнению: $k = -\frac{1}{t_э}\lg\left(1-\frac{Q_t}{Q_\infty}\right)$, численно или графически. Значения Q_t и Q_∞ находятся из зависимости инверсионного тока от времени электролиза.

Предложенным способом были получены значения кулонометрических констант для ионов Pb^{2+} и Hg^{2+} на графитсодержащем и золотосодержащем screen-printed электродах, соответственно.

Установлена зависимость кулонометрических констант от объёма анализируемого раствора, а также их независимость от концентрации аналита.

Проверка метода была проведена на модельных растворах методом стандартных добавок.

Литература

1. Ю.В. Цапко, С.С. Ермаков, Л.Н. Москвин. Экспрессный вариант безэталонного инверсионно-вольтамперометрического определения ртути в водных растворах// Журнал Аналитической Химии, 2008 г, том 63, стр. 1067-1071.

AbsN_42

СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРОВ МАЛОУСТОЙЧИВЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ПО ДВУМ ТОЧКАМ

Титова Т.В., Захарчук Н.Ф.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск,

titovat@niic.nsc.ru

Основополагающим критерием для оценки эффективности научной деятельности любого исследователя, главным образом аналитика, является надежность получаемых им результатов анализа. А это, в свою очередь, нередко зависит от правильности приготовления стандартных растворов. Эта процедура, зачастую, занимает больше времени, нежели проведение самого анализа и требует от оператора особого внимания и скрупулезности, что неслучайно, ведь именно она таит в себе один из главных источников внесения систематической погрешности в конечные результаты.

На сегодняшний день для контроля титра рабочих растворов исследователи до сих пор прибегают к использованию классических титриметрических методов анализа, несмотря на ряд присущих им недостатков, таких как длительность проведения анализа, отсутствие автоматизации процесса, узкий диапазон определяемых концентраций, высокая погрешность определения. Особую сложность представляет контроль концентрации растворов малоустойчивых веществ, титр которых способен изменяться в течение короткого промежутка времени.

В данной работе предлагается альтернативный классическому титрованию новый способ для определения титра растворов нестойких во времени веществ – вольтамперометрическое титрование по двум точкам. Основная идея метода состоит в нахождении доли электроактивного реагента (R), вступившего во взаимодействие с определяемым веществом (X) в соответствии со стехиометрией химической реакции, протекающей в растворе. Источником информации о концентрации определяемого компонента служит вольтамперный сигнал (в том числе и инверсионный) реагента R, зарегистрированный до (I_0) и после (I_1) взаимодействия с веществом X в растворе. Относительное понижение сигнала $\Delta_x = (I_0 - I_1)/I_0$, служит мерой для непосредственной оценки количества вещества X, израсходованного в процессе реакции. Тогда концентрацию анализируемой пробы можно рассчитать, пользуясь уравнением: $C_x = n\Delta_x C_R \cdot V_R / mV_x$, где V_X и C_X - аликвота анализируемой пробы и искомая концентрация X в ней; V_R и C_R – аликвота и концентрация контрольного раствора реагента R, n и m факторы эквивалентности реагирующих веществ в растворе.

Метод применен для определения титра неустойчивых во времени растворов хлористоводородной кислоты, органических тиолов и неорганических сульфидов. В основе эксперимента заложена способность этих веществ взаимодействовать с ионами серебра с образованием трудно растворимых продуктов реакции. Для определения титра раствора сульфидов наряду с выше указанной реакцией сульфидов с солями серебра использована и хорошо известная в классическом титриметрическом анализе реакция окисления сульфидов гексацианоферратом (III) до элементарной серы в варианте вольтамперометрического титрования по двум точкам с регистрацией максимума тока восстановления $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Предложенный метод отличается экспрессностью определения, хорошими метрологическими характеристиками, автоматизацией процесса, не требуется применения цветных индикаторов. Он позволяет не только облегчить и модернизировать уже известные методики анализа, но и предложить принципиально новые варианты, представляя собой перспективное направление в решении вопроса стандартизации титрованных растворов.

AbsN_86

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ РЕГИСТРАЦИИ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ВОДЕ МЕТОДОМ ОКСИТЕРМОГРФИИ

Титова Т.В., Моржухина С.В., Зуев Б.К.

Международный университет природы, общества и человека «Дубна», г.Дубна,

tam-tit@yandex.ru

Определение суммарного содержания органического вещества в воде является важным показателем в экологическом мониторинге сточных, природных и питьевых вод. Существующие на сегодняшний день методики определения данного показателя оказываются достаточно трудоёмкими, требующими затраты времени и химических реактивов. Предлагается альтернативный метод – окситермография, обладающая перед другими методами рядом преимуществ - длительность анализа составляет менее 5 минут. Реагент – кислород из воздуха дозируется с помощью твердоэлектролитной ячейки (ТЭЯ) в поток газа носителя аргона. Метод не использует химических реактивов, являясь экологически чистым [1].

Метод окситермографии основан на высокотемпературном программируемом окислении органического вещества кислородом в пробе воды и регистрации количества кислорода, пошедшего на это окисление. Измеряемая величина ТПК (термическое потребление кислорода) аналогична ХПК и имеет размерность (мгO_2/л).

В основе работы окситермографа лежат три твердоэлектролитных ячейки (ТЭЯ), обладающие кислород-ионной проводимостью. Дозирующая ТЭЯ создает бинарную смесь аргон-кислород с содержанием кислорода до 0,1 об.%. Очищающая ТЭЯ очищает аргон от примеси кислорода. Поток чистого аргона также необходим для предотвращения попадания воздуха в реактор и создания газодинамического затвора на входе в высокотемпературный реактор. Регистрирующая ячейка непрерывно измеряет количество кислорода в бинарной смеси (аргон-кислород) на выходе из реактора. Измеряется ток, прошедший через регистрирующую ТЭЯ, который пропорционален содержанию кислорода в бинарной смеси.

Окситермограф работает под управлением компьютера с использованием специальной программы, позволяющей задавать условия нагрева пробы и получать характерные кривые окисления в виде окситермограмм - зависимости силы тока от времени. Площадь пика относительно базовой линии (Рис.1) рассчитывается также программой и представляет собой суммарное количество кислорода, пошедшее на окисление, выраженное в единицах ТПК.

Рис.1 *Площадь пика в окситермограмме.*

Оптимизацию условий регистрации проводили на растворах ГСО щавелевой кислоты. Калибровка прибора была проведена в диапазоне концентраций 9 - 300 мгО/л при изменении напряжения на регистрирующей ячейке от 300 до 800 мВ. Анализ данных показал, что наилучшим условием для измерения оказалось напряжение 500 мВ, здесь стандартное отклонение минимально и чувствительность достаточная высокая для определения ХПК природных и питьевых вод.

Литература
1. Зуев Б.К., Кульбачевская Е.В., Тимонина О.К. // Журнал аналитической химии, 1999, том 54, №1, стр.91-94.

AbsN_321

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ НОРМИРУЕМЫХ МИКРОКОМПОНЕНТОВ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТАХ

Тихомирова Т.И., Сорокина Н.М., Кубышев С.С.

МГУ, Химический факультет, Москва, tikhomirova-tatyana@yandex.ru

Проблема определения содержания нормируемых микрокомпонентов в различных объектах по-прежнему остается важной и актуальной задачей аналитической химии. В настоящее время, несмотря на значительный арсенал инструментальных методов анализа, необходимой остается предварительная стадия пробоподготовки, позволяющая выделять и концентрировать определяемый микрокомпонент. Сорбционное концентрирование на сегодняшний день является востребованным и мощным способом пробоподготовки, которое отличают такие несомненные преимущества как высокие коэффициенты концентрирования, возможность автоматизации, широкий ассортимент имеющихся сорбентов. Изучена сорбция биогенных элементов: ванадия, молибдена, вольфрама, кремния, фосфора, а также экотоксикантов: мышьяка и фенолов.

Для сорбции ванадия(V), молибдена(VI) и вольфрама(VI) получен сорбент на основе кремнезема, химически модифицированного группами пропиламидоксима и ацетогидроксамовой кислоты. Разработаны сорбционно-спектрофотометрические методики определения металлов на уровне 2 мкг/л на фоне 10^4-кратных количеств щелочных и щелочноземельных металлов, а также 10^3-кратных количеств меди, кобальта, никеля, железа(III). Методики применены для анализа морской воды, легированных сталей, определения ванадия в нефти.

Исследовано образование смешанолигандных комплексов металлов на поверхности кремнезема, химически модифицированного амидоксимом, полученных при дополнительной обработке сорбента пирокатехиновым фиолетовым. На основании проведенного исследования предложен способ определения металлов с помощью спектроскопии диффузного отражения с пределом обнаружения 1 мкг/ 0,1 г сорбента.

Разработаны методы определения кремния, фосфора и мышьяка в виде молибденовых гетерополикислот (ГПК) с предварительным сорбционным концентрированием ГПК в динамическом режиме на сорбенте Amberlite XAD-8 с последующим спектрофотометрическим определением на уровне 2 мкг/л, а также сорбционно-хроматографического определения кремния и фосфора в водах различных типов с пределом обнаружения 0,5 мкг/л и 0,02 мкг/л для фосфора и кремния соответственно. Предложен способ концентрирования ГПК в виде гидрофобных ионных ассоциатов ГПК с азотсодержащими основаниями на парафинизированных целлюлозных фильтрах. Последующее определение элементов на фильтрах проводили метом РФА с пределом обнаружения 10 мкг/л для мышьяка и 20 мкг/л для фосфора и кремния.

Для сорбционного концентрирования фенола и его хлор- и нитропроизводных применен сверхсшитый полистирол, отличающийся высокоразвитой поверхностью (1000 $м^2$/г). Применение этого сорбента позволяет количественно извлекать гидрофильные органические соединения из объема анализируемой пробы вплоть до 1 л. Разработан проточный сорбционно-хроматографический метод определения фенолов с амперометрическим детектированием в речной воде с пределом обнаружения 3 нг/л фенола и 15 нг/л хлорфенолов при концентрировании из 30 мл пробы.

AbsN_267

МИКРОВОЛНОВАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА ФЕРРОСПЛАВОВ ПЕРЕД АНАЛИЗОМ МЕТОДОМ АЭС С ИСП

Тормышева Е.А., Ермолаева Т.Н.

Липецкий государственный технический университет, г. Липецк, katnlmk@mail.ru

Ферросплавы широко применяются в металлургической промышленности для легирования, десульфурации и раскисления стали, сплавов, чугуна. Для контроля качества выпускаемых ферросплавов в настоящее время используют методы гравиметрии, титриметрии, спектрофотометрии и атомно-абсорбционной спектроскопии, позволяющие проводить определение только одного компонента в пробе. Стандартные методики пробоподготовки ферросплавов, как правило, длительны, трудоёмки, часто осуществляются в несколько этапов, включающих доплавление нерастворённого остатка после кислотного разложения, сплавление с последующим многократным упариванием раствора.

С целью унификации лабораторного контроля металлургического производства, снижения трудозатрат, повышения чувствительности, воспроизводимости и сокращения продолжительности анализа разработан комплекс методик анализа ферросплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП) и микроволновой пробоподготовкой.

Для разложения проб использовалась система микроволнового разложения «Milestone High Performance Microwave Labstation ETHOS PLUS» (Италия). Определение выполнялось на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой «Optima 4300 DV» фирмы «Perkin Elmer Instruments» (США).

Оптимизированы составы растворов для кислотного вскрытия проб, продолжительность выдержки в автоклаве и температурные режимы при микроволновом разложении. Рекомендовано для разложение проб труднорастворимых феррохрома (ФХ), ферромолибдена (ФМо) и ферросилиция (ФС) включать в состав реакционной смеси плавиковую кислоту - 1-3 или 30 % от суммарного объема соответственно. Оптимальное время выдержки в автоклаве при температуре, обеспечивающей полное разложение образцов, составляет:

Ферросплав	ФХ	ФМо	ФС
Температура, ^{0}С	190	140	175
Продолжительность разложения пробы, мин	15	7	10

Концентрацию основных компонентов ферросплавов определяли по предварительно построенному градуировочному графику с использованием метода внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали раствор иттрия с концентрацией 1 мг/л.

Для контроля правильности определения Mo, Si, Cr использовали стандартные образцы, проведённые через все стадии анализа. Методики апробированы на реальных образцах ферросплавов, результаты анализа сопоставлены с данными, полученными стандартными методами. Статистическая обработка результатов не выявила систематической погрешности.

Разработанные методики многоэлементного анализа феррохрома, ферромолибдена и ферросилиция методом АЭС ИСП с микроволновым разложением пробы, характеризуются высокой чувствительностью и воспроизводимостью, позволяют улучшить условия работы обслуживающего персонала и сократить время определения только основного компонента с 12 до 7 час, с 5 дней до 8 час, с 4 дней до 8 час при анализе ФХ, ФМо, ФС, соответственно.

AbsN_195

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ИОННУЮ ЖИДКОСТЬ – ЛАУРОИЛСАРКОЗИНАТ ТЕТРАОКТИЛАММОНИЯ

Торохин А.А., Егоров В.М., Торочешникова И.И, Большов М.А., Серегина И.Ф., Плетнев И.В., Золотов Ю.А.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, pletnev@analyt.chem.msu.ru

Разработка и совершенствование методов концентрирования и разделения ионов металлов – проблема актуальная для аналитической химии и химической технологии. Весьма привлекательна замена традиционных растворителей на ионные жидкости (ИЖ), обладающие такими достоинствами, как нелетучесть, термическая и химическая устойчивость и др. Использование ИЖ (обычно вместе с подходящими реагентами) позволяет во многих случаях добиться эффективной экстракции.

Однако среди типичных ИЖ пока наиболее распространены содержащие фторированные анионы; часто они характеризуются низкой биоразлагаемостью/биосовместимостью, сравнительно немалой растворимостью в воде, высокой ценой. В последнее время активно исследуются ИЖ с нефторированными анионами (НФИЖ), лишенные этих недостатков. Особенно интересны ИЖ с анионами, обладающими комплексообразующими свойствами, способные экстрагировать металлы без дополнительных реагентов. Таковы, например, ИЖ с анионами замещенных аминокислот.

Мы впервые синтезировали ионную жидкость - лауроилсаркозинат тетраоктиламмония, TOALS. Существенно, что лауроилсаркозинат – гидрофобное производное глицина - весьма доступный анион, являющийся компонентом промышленно выпускаемого ПАВ. Определены физико-химические характеристики ионной жидкости (растворимость в воде, растворимость воды в ИЖ, гидролитическая устойчивость и др.).

Исследовано извлечение ряда ионов металлов в ИЖ TOALS без дополнительных реагентов. Показана возможность эффективной экстракции кадмия, свинца, меди и церия; ряд других металлов (например, марганец, кобальт и никель) извлекается намного слабее. Изучено влияние pH, концентрации металлов, времени контакта фаз, а также добавок противоионов на эффективность экстракции исследуемых металлов; изучена также возможность реэкстракции.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку (грант 09-03-12259-офи_м).

AbsN_217

СРАВНЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБЪЕМНО-МАНОМЕТРИЧЕСКОГО И ДИНАМИЧЕСКОГО МЕТОДОВ ГРАДУИРОВКИ

Трофимова А.А., Исмагилов Н.Г., Родин А.А., Барабанов В.Г.

ФГУП «Российский Научный Центр « Прикладная Химия», Санкт-Петербург, Nastle82@mail.ru

В связи с ужесточением показателей качества вспомогательных веществ, используемых российскими фармацевтическими предприятиями, возросли и требования к надежности (минимизации систематической и случайной погрешностей) при измерении микроконцентраций определяемых примесей. На примере газохроматографических методик анализа трихлорфторметана (хладон 11) и дифтордихлорметана (хладон 12) проведена оценка систематической и случайной погрешностей. Систематическая погрешность при объемно-манометрическом методе градуировки в 1,4 раза превышает погрешность динамического метода. При использовании метода динамической градуировки, как показали наши измерения, предел относительной погрешности для концентраций примесей на уровне менее 10ppm составила ±11%, 100ppm – ±7%. На примере ряда фторсоединений показано, что при хранении в стандартном стальном баллоне объемом 3л в течение 72 часов при комнатной температуре концентрация вещества уменьшалась на 12-21%. При измерении микроконцентраций (на

уровне 10-50ppm) при объемно-манометрическом методе кроме адсорбции, большой вклад в систематическую погрешность вносит невозможность внести точную «навеску» вещества (особенно газообразного).

Полученные результаты показали значительные преимущества динамического метода градуировки перед объемно-манометрическим. К сожалению, в ГОСТ и ТУ на химическую продукцию, как выпускаемую российскими предприятиями, так и импортируемую, объемно-манометрический метод градуировки занимает практически монопольное положение. Так как в зарубежных странах отсутствуют единые, в отличие от России, стандарты качества на химические вещества, а количество импортируемых химических продуктов увеличивается с каждым годом, необходимо срочно вводить новые методики, которые обеспечивали бы контроль качества, в соответствии с требованиями как российских, так и международных стандартов. Методики анализа с использованием динамического метода градуировки легли в основу ТУ по контролю импортируемых хладонов, использующихся при производстве медицинских дозирующих ингаляторов.

AbsN_208

СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В ВОДАХ С ВЫСОКИМ ЗНАЧЕНИЕМ ВЕЛИЧИНЫ ПОКАЗАТЕЛЯ ОБЩЕЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Трубачева Л.В., Лоханина С.Ю., Кощеева О.О.

ГОУ ВПО «Удмуртский государственный университет», г. Ижевск, trub12@mail.ru

Содержание ионов железа (II, III) (железа общего) является одним из важнейших показателей качества воды. Сульфосалициловая кислота является одним из самых распространенных аналитических реагентов для определения содержания ионов железа (II, III) в питьевых и природных водах, в основе многих аттестованных методик лежит фотометрический метод с ее применением [1, 2]. Предельно допустимая концентрация железа общего в питьевых и природных водах – 0,3 мг/дм^3 [3, 4]. Следует отметить, что природные воды редко содержат железо в концентрациях превышающих ПДК. И, в отличие от питьевой воды, которая, как правило, проходит пробоподготовку, природная вода, всегда содержит некоторое количество растворённых и взвешенных веществ органического и минерального происхождения. Концентрации сопутствующих ионов, составляющих большую часть величины общей минерализации (сухого остатка) природных вод, нередко превышают 1000 мг/дм^3. Поэтому на практике при определении содержания железа общего и ионов железа (III) в природных водах, зачастую приходится сталкиваться с определением малых их количеств в присутствии достаточно высоких содержаний таких неорганических ионов, как сульфат-, хлорид-, фосфат-, фторид-ионов и ионов солей жесткости – кальция и магния.

Целью представляемой работы является исследование влияния различных содержаний хлорид-, сульфат-, фосфат-, фторид-ионов и ионов солей жесткости на аналитический сигнал (А) реакции ионов железа (III) с сульфосалициловой кислотой, как в кислой области pH, применяемой для определения ионов Fe^{3+}, так и в щелочной области при установлении концентрации суммарного содержания ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}.

В ходе работы изучено влияние различных неорганических ионов в широком диапазоне их концентраций. Концентрация железа общего и ионов железа (III) варьировалась в диапазоне 0,5 ПДК – 3,0 ПДК (0,15; 0,3; 0,6; и 0,9 мг/дм^3). По полученным экспериментальным данным построены графики, позволяющие установить влияние концентраций неорганических ионов на результаты определений и оценить их с позиций показателей точности, установленных в НД на МВИ [1]. Установлено, что из изученных ионов существенное влияние на результаты определения содержания ионов железа (III) и железа общего (С=0,15 мг/дм^3) оказывают только сульфат-ионы в концентрациях свыше 100 мг/дм^3. Влияние других ионов не выявлено. На основании результатов проведенного эксперимента предложено уменьшить влияние сульфат-ионов добавлением маскирующих реагентов.

Литература

1. ПНД Ф 14.1:2.50-96 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. – М.: Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ, 2004. – 15 с.
2. ГОСТ 4011-72 Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. С. 381 – 388.
3. ГОСТ 2761-84 Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Гигиенические, технические требования и правила выбора. М.: Изд-во стандартов, 1994. – 14 с.
4. СанПиН 2.1.4.1175-02 Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников. - М.: Минздрав России, 2002.– 12 с.

AbsN_130

ВЛИЯНИЕ ДИЗАЙНА ВЕЩЕСТВА-ПРЕДШЕСТВЕНИКА, ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА НА ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНКАХ SIC_XN_Y

[1]В.А.Трунова, [1]Н.И. Файнер, [1]М.Л.Косинова, [2]П.С.Хоффманн, [2]О.Бааке, [2]В.Энзингер, [3]Б.Бекхофф, [3]Б.Поллаковски

1Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, Новосибирск,
Trunova@inp.nsk.su
[2]Технический университет, Дармштадт, Германия
[3]Федеральное Физико-Техническое Учреждение, Берлин, Германия

Карбонитриды кремния - тугоплавкие материалы, обладающие высокой твердостью и механической прочностью, низким коэффициентом трения, хорошей износостойкостью и адгезией к подложке. Нами синтезированы нанокомпозитные пленки SiC_xN_y с большим интервалом изменения химического состава: от близкого к SiC, до близкого к Si_3N_4. Синтез пленок осуществлялся плазмохимическим разложением летучих кремнийорганических соединений – гексаметилдисилазана, $(CH_3)_6Si_2NH$ - ГМДС и гексаметилциклотрисилазана $(CH_3)_6Si_3N_3H_3$ ГМЦТС в смесях с аммиаком или азотом в интервале температур 373-1073K. Основной целью работы являлось изучение влияния дизайна исходного вещества, температуры синтеза на типы химических связей в пленках SiC_xN_y. Исследования проводились с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и методом около пороговой тонкой структурой рентгеновских спектров поглощения в комбинации с методом полного внешнего отражения рентгеновской флуоресценции (NEXAFS-TXRF).

По данным рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения фазовый состав пленок SiC_xN_y близок к α-Si_3N_4. На рис. 1, 2 показаны типичные РФЭ спектры N1s, C1s и Si2p и NEXAFS-TXRF спектры Si-K_α, C-K_α и N-K_α пленок SiC_xN_y, синтезированных из ГМДС в смесях с аммиаком и азотом при разных температурах. Показано, что при низких температурах синтеза в пленках вокруг атомов кремния образуются тетраэдры C_nSiN_{4-n} из-за частичного замещения атомов N на атомы C, то есть реализуется случай образования тройного соединения SiC_xN_y. С повышением температуры синтеза увеличивается содержание атомов азота вокруг атомов кремния, и образуются пленки состава, близкого к нитриду кремния.

Рис.1 *РФЭС спектры N1s, C1s и Si2p*

Рис.2 *NEXAFS-TXRF спектры Si-K_α, C-K_α и N-K_α*

Использование дополняющих друг друга современных спектроскопических методов позволило получить информацию о типах химических связей в тройных соединениях SiC_xN_y .

Авторы благодарят за финансовую поддержку РФФИ, грант №10-03-9133-ННИО_а, и немецкий грант ДФГ (EN 207/22, BE 1372/2).

AbsN_57

АНАЛИЗ СМЕСЕЙ ПРИ МНОГОКАНАЛЬНОМ ДЕТЕКТИРОВАНИИ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА

Туров Ю.П.

Сургутский государственный университет, Сургут, yuri_tom@rambler.ru

Анализ смесей веществ представляет собой широко распространенную и наиболее общую задачу аналитической химии. Наиболее надежный путь решения – разделение сложного образца на составляющие и затем их идентификация и расчет состава исходного образца. Однако многие образцы вследствие их многокомпонентности и близости свойств компонентов не удается разделить на индивидуальные составляющие, поэтому в общем случае задача анализа состава смеси относится к категории некорректных и не имеющих единственного решения даже в том случае, когда аналитические характеристики всех компонентов известны.

В сообщении рассмотрена методология повышения качества результатов анализа смесей веществ при использовании аппаратуры с многоканальными детекторами. Изложены основные приемы формирования методик расчета состава смесей, образованных из одного и того же набора компонентов, когда качественный их состав, т.е. образующие их компоненты, априори не известны. Предлагаемая методология ориентирована главным образом на обработку данных, получаемых с помощью комбинированных методов анализа, включающих хроматографические устройства для хотя бы частичного разделения и фракционирования многокомпонентных образцов, и многоканальные детекторы – быстро сканирующие масс-спектрометры и спектрометры оптического диапазона, диодные матрицы и т.п.

В основу предлагаемой методологии положен принцип формирования расчетной схемы и алгоритмов обработки данных на основе адаптируемой к результатам конкретного

аналитического эксперимента математической модели состава не полностью разделенных смесей. Формирование этой модели ведется непосредственно в процессе обработки результатов анализа – аналитического отклика многоканального детектора. Базовыми алгоритмами этого процесса обработки данных являются различные процедуры факторного анализа – одного из самых эффективных математических методов для регуляризации решения некорректно сформулированных задач. Последовательные этапы решения этой комплексной задачи включают: оценку величины погрешностей и шумов в наборе экспериментальных данных; определение числа компонентов в смесевом образце (размерности модели), которые могут быть статистически надежно идентифицированы с учетом погрешностей в данных; расчет спектров компонентов смеси и их содержаний. Программная реализация всех процедур осуществлена с использованием широко распространенных пакетов прикладного математического обеспечения – MATLAB, Mathematica и др.

Использование предложенного методологического подхода позволяет снижать пороги обнаружения, выделять слабые сигналы на фоне шумов и обнаруживать присутствие минорных компонентов, формировать аналитические методики при отсутствии чистых эталонов, решать многие проблемы при анализе образцов, изменяющих свой состав в процессе анализа.

Эффективность процедур отработана на примерах решения модельных задач, как симулированных (математических), так и реальных, а также демонстрируется многочисленными примерами исследования состава смесей нефтяного происхождения, образцов химического загрязнения компонентов природной среды, подземных и поверхностных вод различных географических регионов, геологических объектов, продуктов питания, наркотических веществ, биологически активных добавок и т.д. Использованные методы анализа включают хроматомасс-спектрометрию, спектрофотометрию с диодными матрицами, фурье-спектрофотометрию, данные элементного анализа и т.п.

AbsN_337

САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ЭКСПЕРТИЗА МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ В РЕЖИМЕ СТАТИЧЕСКОГО ПАРОФАЗНОГО АНАЛИЗА

Уколов А.И., Савельева Е.И., Росляков А.А.

ФГУП «НИИ ГПЭЧ», г. Санкт-Петербург, UkolovAnton01@rambler.ru, esavelieva59@mail.ru

Одной из основных задач санитарно-гигиенической экспертизы материалов является исследование качественного и количественного состава летучих органических соединений, выделяемых материалами в окружающую воздушную среду. В последние годы актуальность этой задачи возросла ввиду широкого использования строительных и вспомогательных материалов недекларированного состава, повлекшего развитие, так называемого, «синдрома больных зданий». С использованием аттестованных подходов, как правило, проводится анализ конкретных соединений, выделяемых исследуемыми материалами в интервале температур, соответствующих реальным условиям их эксплуатации. При этом концентрации соединений, скорость эмиссии которых в газовую фазу невелика, не достигают за время анализа величин пределов обнаружения, а априори не ожидаемые соединения вообще остаются за рамками исследования. Указанные ограничения в значительной степени удается преодолеть при проведении экспертизы в два этапа: на первом этапе методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии проводится идентификация компонентов равновесного пара при высокой температуре (как правило, 90°C). При этом для повышения надежности идентификации проводится совместная интерпретация масс-спектров и индексов удерживания идентифицируемых соединений. На втором этапе с использованием внутренних стандартов проводится количественная оценка содержания органических соединений в равновесном паре над образцом при реальной температуре его эксплуатации.

Повышение чувствительности анализа достигается при использовании больших количеств образца или, если это невозможно, путем концентрирования компонентов равновесного пара на сорбентах (в том числе микроволокнах) с последующей термодесорбцией. Важным практическим приложением представленных процедур является экспертиза вспомогательных материалов, используемых в виварии при содержании лабораторных животных. Необходимым условием корректного токсикологического эксперимента является исключение любых посторонних влияний на животных, в том числе и ингаляционного воздействия летучих компонентов вспомогательных материалов. В докладе будут представлены результаты исследования трех образцов подстилочных материалов. Эти результаты были использованы при коррекции регламента содержания лабораторных животных в виварии

AbsN_299

МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОБРАЗЦАХ ГОРНЫХ ПОРОД НА АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРЕ «SOLAAR M»

Ухова Н.Н., Сизых Ю.И., Ревенко А.Г.

Институт земной коры СО РАН, Иркутск, nat_ukhova@crust.irk.ru

Основная задача исследования заключалась в применении методов математической статистики для обработки результатов определения содержания натрия и калия в образцах горных пород [1, 2]. Исследования проводились в Аналитическом центре ИЗК СО РАН на атомно-абсорбционном спектрофотометре Solaar серии M Thermo Elemental (Unicam). Двухлучевой автоматический АА-спектрометр с оптической системой Эшелле может работать в спектральном диапазоне 180 – 900 нм при автоматической установке длины волны и напряжения на фотоумножителе. Стабильность сигнала поддерживается цифровым

управлением потоками газов (ацетилен, воздух), высокая частота модуляции (200 Гц) обеспечивает надежную регистрацию быстроменяющегося сигнала. Определение щелочных элементов проводили методом атомно-эмиссионной фотометрии пламени. Для построения градуировочных графиков использовали приготовленные стандартные растворы. При разработке методики были выбраны оптимальные условия проведения измерений для исследуемых элементов (высота горелки, расход горючего газа и др.) Для разложения образцов горных пород (гранит, известняк, трапп) использована стандартная методика кислотного вскрытия смесью плавиковой и хлорной кислот [3].

Для оценки стабильности работы прибора был проведен контроль повторяемости (табл. 1): в каждом образце было определено содержание элементов (массовой доли, %) в условиях повторяемости (одним аналитиком за короткий промежуток времени), рассчитаны норматив контроля ($\boldsymbol{r}_n$) и размах варьирования ($\boldsymbol{r}_k = x_{max} - x_{min}$).

Таблица 1. Результаты контроля повторяемости определения содержания натрия.

№ пробы	Объект анализа	Результаты определения							$\boldsymbol{r}_k$	$\boldsymbol{r}_n$	Результат анализа
		x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7			
1	трапп	2,36	2,38	2,37	2,38	2,38	2,38	2,37	0,02	0,03	2,37
2	известняк	0,45	0,43	0,43	0,44	0,45	0,46	0,46	0,02	0,046	0,45
3	гранит	5,06	5,09	5,06	5,02	5,11	5,10	5,08	0,09	0,12	5,07

Были получены данные по оценке внутрилабораторной прецизионности, стандартному отклонению, коэффициенту вариации, что позволило сделать выводы об удовлетворительной воспроизводимости результатов измерений. Для определения точности результатов анализа использованы СО с аттестованным содержанием элементов. Средний результат определения сравнивался с аттестованным значением и рассчитывалась величина лабораторной погрешности $\Delta_л$. Для примера: в СО СА-1 результат определения содержания Na_2O – 2,23 ± 0,084 %, K_2O – 3,40 ± 0,019 %.

Полученные данные показали соответствие применяемой методики для определения рассматриваемых щелочных элементов нормативным документам.

Литература

1. РМГ 61-203. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – М.: Изд-во стандартов, 2004. – 41 с.
2. Смагунова А.Н., Шмелева Е.И., Швецов В.А. Алгоритмы оперативного и статистического контроля качества работы аналитической лаборатории. Новосибирск: – Наука, 2008. – 60с.
3. Джеффери П. Химические методы анализа горных пород. М.: Мир, 1973. – С. 28–30.

AbsN_41

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО МИКРОАНАЛИЗА В НИОХ СО РАН

Фадеева В.П., Тихова В.Д., Никуличева О.Н.

Новосибирский институт органической химии СО РАН им. Н.Н.Ворожцова,
fadeeva@nioch.nsc.ru

Основой современной органической химии является получение синтетических и природных органических соединений, изучение их свойств, создание на их основе новых материалов, обладающих функциональными свойствами.

В НИОХ СО РАН синтезируются новые органические красители с целью использования их в оптических системах передачи и преобразования световых сигналов, цианиновые красители для разработки высокоэффективных органических нелинейно-оптических сред, мезофторалкилзамещенные тиокарбоцианины для получения нанометровых пленочных структур. На основе нитроксильных радикалов и нитронов синтезируются инициаторы и регуляторы роста полимерных цепей, строительные блоки для дизайна таких материалов, как молекулярные магнетики, спин-меченые наночастицы. Создаются полиядерные олигомерные (арилимино-)пиридиновые комплексы хлорида железа, биядерные бисфеноксииминные комплексы дихлорида титана и др., используемые в каталитических системах полимеризации олефинов и т.д. Успех в изучении и получении новых органических веществ и материалов во многом определяется аналитическими возможностями современных методов, в том числе и методов количественного органического анализа.

В работе представлены аналитические возможности современных методов количественного органического анализа, применяемых в лаборатории микроанализа Новосибирского института органической химии СО РАН: определение температуры плавления с использованием термосистемы Mettler Toledo, определение молекулярной массы методом парофазной осмометрии, определение элементного состава (гравиметрия, потенциометрия, спектрофотометрия, автоматические методы одновременного определения CHN,CHNS), определение термических характеристик веществ.

Показаны области применения методик и методов, их преимущества и ограничения. Разработанные в лаборатории методики определения CHN, фтора, серы, одновременного определения галогенов (Cl и Br; Cl и I; Br и I) позволяют успешно выполнять анализ разнообразных хлор-, бром-, полифтораренов, четырех-семичленных азотистых гетероциклических систем (нитронов, нитроксильных радикалов, имидазолов, оксазолов, триазолов, пиримидинов, хиназолинов и др.), F,S,P-содержащих красителей, Fe,Ti,Cl,Br-содержащих арилиминных комплексов, Se,Te-содержащих бензодитиадиазинов, тиадиазолов и других сложных для анализа соединений. Определение молекулярной массы методом парофазной осмометрии применяется к анализу лабильных нелетучих соединений.

Данные термоаналитических исследований, полученные в лаборатории, позволили получить кинетические параметры процессов разложения пространственно-затрудненных фенолов, применяемых в качестве модификаторов полимерных материалов. Впервые получены термоаналитические данные для таких сложных объектов как гуминовые кислоты торфов и почв.

Таким образом, комплекс методов позволяет не только охарактеризовать состав и чистоту получаемых веществ, но и решать фундаментальные задачи, связанные с влиянием химического состава и строения на их функциональные свойства. Используемый комплекс методик постоянно совершенствуется применительно к веществам любого элементного состава и строения.

AbsN_55

РАЗДЕЛЕНИЕ ОДНОЗАРЯДНЫХ И ДВУХЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗОМ С ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ

Фам Тхи Ле На, В.А. Шапошник, М.А. Макарова

Воронежский государственный университет, sh@sh.vrn.ru

Методом периодического электродиализа с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами, содержащим семь секций, были полностью разделены ионы щелочного металла натрия и щелочноземельного металла кальция. Для разделения было применено комплексообразование ионов кальция с ЭДТА, которое приводило к перезарядке катионов кальция в анионы и давало возможность разделять ионы электромиграцией в противоположных направлениях. Из раствора исходной секции деионизации 4, содержащей смесь ионов натрия, кальция и ЭДТА, катионы натрия мигрировали в смежную секцию концентрирования 5, откуда их дальнейшая электромиграция была ограничена непроницаемой для них анионообменной мембраной. Анион CaY^{2-} мигрировал в смежную секцию концентрирования 3 по направлению к аноду через анионообменную мембрану, откуда дальнейшая электромиграция была ограничена непроницаемой для него катионообменной мембраной.

Результаты разделения ионов представлены на рис.1-2, в виде зависимостей относительных концентраций ионов, нормированных на начальную концентрацию, как функции времени проведения электродиализа.

Рис.1 *Зависимость относительных концентраций натрия (треугольники) и кальция (кружки) в растворе исходной секции 4 от времени при электродиализе 0.025 М раствора* Na_2CaY .

Рис.2 *Зависимость относительных концентраций натрия в секциях 5 (треугольники) и кальция в растворе секции 3 (кружки) от времени при электродиализе 0.025 М раствора* Na_2CaY .

Метод может быть применен для разделения однозарядных и многозарядных катионов, имеет высокую разрешающую способность и хорошую воспроизводимость результатов. Экспрессность предлагаемого метода принципиально увеличить, сократив межмембранное расстояние до 0.4 мм, как это принято в современных промышленных электродиализаторах с внутренней подачей растворов. Время разделения при этом можно сократить до 4 минут. Разработан метод электрохимической регенерации ЭДТА из комплексных соединений.

AbsN_235

МЕЗОПОРИСТЫЕ СОРБЕНТЫ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Фаустова Ж.В., Ветрова О.В., Гавриленко М.А.

Томский государственный университет, Томск, dce@mail.ru

Получена серия сорбентов со слоями гуминовых кислот на основе диатомитового носителя, обработанного аминосодержащими полимерами в качестве мезослоя. Формирование поверхностного слоя сорбента, имеющего на поверхности твердого носителя надмолекулярную структуру, образованную за счет межмолекулярных взаимодействий ГК, способную при прохождении сорбционных процессов к координации извлекаемых ионов, а также к созданию новых надмолекулярных ансамблей и комплексов, проводили путем обработки аминосодержащим полимером. В качестве полимерного полиамина выбран полигексаметиленгуанидин (ПГМГ) линейного строения. Удобное пространственное расположение первичных аминогрупп в гуанидиновой группировке создает благоприятные условия для образования многоцентровых водородных связей.

Изотермы сорбентов относятся к I типу по классификации Брунауэра, Деминга и Теллера. Петли гистерезиса включают элементы H_4 и H_1 типов петель (по классификации ИЮПАК). Наблюдаемый дальнейший крутой подъем десорбционной ветви характерен для типа H_1 и обусловлен заполнением адсорбатом мезо- и макропор по механизму капиллярной конденсации. Изотерма модифицированных сорбентов имеет более широкую петлю гистерезиса, что свидетельствует об увеличении числа мезопор. Это происходит в следствии того, что ПГМГ и ГК при посадке на поверхность носителя перекрывает микропоры и поэтому количество мезопор увеличивается.

Электронная микроскопия поверхности оказала общее сглаживание и гомогенизацию поверхности при использовании ПГМГ в качестве промежуточного адгезионного слоя. Для установления стадий формирования материала был проведен термический анализ на приборе NETZSCH STA 449C в интервале температур 25-400 °C.

Для оценки способности фазы к селективным взаимодействиям оценены эффективная теплота сорбции, характеризующие удерживание сорбатов (ΔH_0) и чистая теплота сорбции связанная с взаимодействием вещества непосредственно со стационарной фазой (ΔH_S). Неравномерное увеличение теплоты абсорбции при возрастании доли ГК в системе связано с увеличением доли хемосорбции и непропорционально их содержания, что является следствием конкуренции между полимером и ГК за координацию.

Снижение сорбционной активности ГК к сорбируемому компоненту при увеличении доли полимерного компонента в фазе позволяет говорить о конкурентном механизме замещения лиганда во внешней сфере комплекса. Поскольку основой сорбции на ГК служит образование хемосорбционных неустойчивых комплексов, то наличие постоянной конкуренции со стороны функциональных групп ПГМГ при смешении фаз способно сильно изменить сорбционные свойства фазы по отношению к веществам с аналогичным типом взаимодействия.

Таким образом, с использованием полимерного слоя полигексаметиленгуанидина синтезированы сорбенты с поверхностным слоем ГК с толщиной 0,25–5,00 мкм и с заданной удельной поверхностью (6–20 $м^2/г$ для хроматона).

AbsN_287

АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ – ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Федосеева М.В., Ревельский И.А., Чернецова Е.С., Капинус Е.Н., Ревельский А.И.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва,
fedoseeva415@mail.ru

Одной из актуальных проблем анализа органических веществ является контроль качества веществ высокой чистоты – определение содержания основного по концентрации компонента смеси.

Эта проблема особенно актуальна в контроле качества продукции в фармацевтической и химической промышленности.

Общепринятые подходы основаны на использовании таких методов, как газовая, жидкостная и, реже, тонкослойная хроматография и стандартных образцов аналитов, степень чистоты которых характеризуется обычно при использовании таких же методов. Обычно она принимается равной 100%, что не совсем корректно. Кроме того, погрешность прямого определения этими методами может составлять 1 – 3% отн. и даже больше.

Определение проводится, как правило, при использовании только одного из методов, так как отсутствуют альтернативные методы определения.

Нами изучена возможность прямого определения степени чистоты для большого числа высокочистых органических веществ с использованием элементного органического анализа. Показана возможность определения содержания основного компонента с высокой точностью. Будут представлены полученные данные и рассмотрены возможности использования метода элементного анализа, как альтернативного. При контроле качества высокочистых органических веществ.

AbsN_76

МЕТОДЫ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВОЗДЕЙСТВИЯ СЛЕДОВ ЭЛЕМЕНТОВ И ТОКСИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Федотов П.С.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва,
fedotov_ps@mail.ru

Для выделения различных по физико-химической подвижности и потенциальной биологической доступности форм элементов (в том числе тяжелых металлов) из почв, илов и донных отложений используют методики последовательного экстрагирования (фракционирования). При воздействии на образец ряда выщелачивающих реагентов в той или иной степени моделируют изменения условий окружающей среды, при которых «высвобождаются» элементы, связанные с определенными компонентами почвы или отложения. Подобная методология применима и при изучении токсичных органических соединений, однако в данном случае извлечение компонентов из твердых образцов проводят органическими растворителями, циклодекстринами, а также при помощи сверхкритической флюидной экстракции и твердофазной микроэкстракции.

Выбор метода экстрагирования, позволяющего корректно оценить доступные для растений и других живых организмов фракции элементов (органических соединений) является чрезвычайно сложной задачей. Данные, полученные при экстрагировании элементов и изучении их поглощения растениями, являются весьма противоречивыми. Тем не менее, в ряде случаев найдена корреляция между фитодоступностью тяжелых металлов (Cd, Cu, Pb, Zn, Ni) и результатами их одностадийного экстрагирования разбавленными растворами солей (0.01 M $CaCl_2$, 0.1 M $Ca(NO_3)_2$, 1 M NH_4OAc).

Установлено также, что сверхкритическая флюидная экстракция в мягких условиях и твердофазная микроэкстракция позволяют в некоторых случаях предсказать доступность органических соединений (полициклических ароматических углеводородов, хлор-производных дифенила, инсектицидов) для живых организмов в почвах (дождевых червей). Для оценки возможности биологического (микробного) разложения органических соединений наиболее универсальным на сегодняшний день методом является экстрагирование гидроксипропил-бета-циклодекстрином. В дальнейшем целесообразно изучение механизмов экстрагирования и подтверждение полученных корреляций на примере различных классов органических соединений.

Известно, что процессы выщелачивания в природе всегда протекают при постоянном обновлении «реакционного» почвенного раствора, поэтому перспективным представляется применение проточного (динамического) экстрагирования форм элементов в микороколонках и вращающихся спиральных колонках. При этом важным является изучении кинетики экстрагирования, что необходимо для оценки поведения как следов элементов, так и токсичных органических соединений в окружающей среде.

Автор признателен Российскому фонду фундаментальных исследований (проект № 10-03-00175-а) за финансовую поддержку.

AbsN_23

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Федюнина Н.Н[1]., Серегина И.Ф[1]., Ланская С.Ю[1]., Большов М.А[1,2], Окина О.И[3]., Ляпунов С.М.[3]

[1]*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва*, nataliafedyunina@mail.ru

[2]*Институт спектроскопии РАН, г. Москва*

[3]*Геологический институт РАН, лаборатория химико-аналитических исследований, г. Москва*

Современные фундаментальные геологические и геохимические исследования требуют разработки надежных, экспрессных и высокоточных аналитических методов определения редких и рассеянных, в том числе редкоземельных элементов (РЗЭ), в различных типах горных пород. Низкие уровни содержания РЗЭ (0,5 – 100 мкг/г) и других геохимических индикаторов диктуют необходимость применения высокочувствительных методов анализа и предъявляют особые требования к полноте разложения проб. Целью данной работы является создание унифицированной методики определения редких и рассеянных элементов в геологических образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), пригодной для массового использования в аналитических лабораториях геологических служб. Определяли свыше 40 элементов с использованием масс-спектрометра Agilent 7500 c.

Исследована возможность минерализации различных типов горных пород в микроволновом поле (МВ разложение). Изучено влияние времени минерализации и массы навески образца на полноту вскрытия горной породы. Оптимальная масса навески составляет 50 мг. Образцы с массой более 50 мг разлагаются не полностью. Установлено, что базальты (с содержанием оксида кремния менее 50% масс.) минерализуются количественно за 30 минут. Граниты и гранитоиды, содержащие более 50% масс. оксида кремния, не вскрываются даже при выдерживании в течение 120 минут при 210°С. Повторная минерализация неразложившегося остатка в течение 60 минут в более жестких условиях также не приводит к количественному разложению пробы. Показано, что для гранитов в данных условиях не полностью вскрываются алюмосиликаты кальция и натрия, с которыми ассоциированы РЗЭ, а также Sr, Y, Ba, Nb, Ta, Th. Количественное разложение проб с содержанием оксида кремния более 50% масс. достигается при сплавлении образцов с метаборатом лития.

Оценены источники погрешности разрабатываемой методики, рассчитаны пределы обнаружения и установлены диапазоны определяемых содержаний анализируемых элементов. Правильность разработанного метода подтверждена анализом отечественных и международных стандартных образцов состава.

AbsN_340

РАЗРАБОТКА РЕАГЕНТНОЙ БАЗЫ ДЛЯ ИММУНОФЕРМЕНТНОГО АНАЛИЗА ФУЛЛЕРЕНА C_{60}

Федюнина Н.С., Гендриксон О.Д., Жердев А.В., *Свешников П.Г., Дзантиев Б.Б.

Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, г. Москва, nina_penkova@mail.ru

**Всероссийский научный центр молекулярной диагностики и лечения, г. Москва*

Фуллерены – углеродные соединения, обладающие уникальной структурой, в настоящее время широко применяются в медицине и промышленности. Поэтому существенный интерес представляет оценка и контроль их биологического действия. Перспективным методическим решением для детекции фуллеренов является иммунохимический анализ, сочетающий высокую специфичность и низкий предел обнаружения. Однако низкая иммуногенность фуллеренов и крайне низкая их растворимость в водных средах являются существенными препятствиями для решения этой задачи. Цель настоящей работы состоит в получение специфических иммунореагентов и разработке иммуноферментного анализа фуллеренов. Для этого были проведены синтез и характеристика иммуногенов, наработка антител к фуллерену C_{60} и изучение взаимодействий фуллерен-антитело в разных условиях.

Синтезированы конъюгаты карбоксильных производных фуллерена: (1,2-метанофуллерен C_{60})-61-карбоксильной кислоты, C_{60}-COOH, «Sigma», и натриевой соли фуллеренаминокапроновой кислоты, $C_{60}(H)_3(NH(CH_2)_5COONa)_3$, ЗАО «Интелфарм», с тиреоглобулином (ТГ), бычьим сывороточным альбумином (БСА) и соевым ингибитором трипсина (СИТ) с мольным соотношением гаптен:белок при синтезе, равным 100:1, 20:1 и 10:1, соответственно. В основе методик конъюгирования лежала активация карбоксильного производного карбодиимидом и последующее взаимодействие с аминогруппами белка. На основании спектральных характеристик и титрования свободных аминогрупп было определено мольное соотношение гаптен:белок в синтезированных конъюгатах, равное 36:1, 9:1 и 2:1 для C_{60}-ТГ, C_{60}-БСА и C_{60}-СИТ, соответственно.

Конъюгаты производного фуллерена C_{60}-COOH с ТГ и СИТ использовали в качестве иммуногенов при получении поли- и моноклональных антител. Получено 4 препарата поликлональных антител из кроличьих антисывороток и 8 моноклональных антител, специфически взаимодействующих с конъюгированным производным фуллерена. Антитела характеризовали методом твердофазного иммуноферментного анализа (ИФА), инкубируя их с адсорбированным в лунках микропланшета конъюгатом C_{60}–БСА и выявляя образующиеся иммунные комплексы с помощью меченных пероксидазой антивидовых антител. Для полученных антисывороток достоверное связывание в системе ИФА наблюдалось в разведениях до 1:10.000, для моноклональных антител - до концентрации 120 нг/мл.

В данной системе ИФА реализован конкурентный анализ фуллеренсодержащих проб. Показано взаимодействие двух клонов моноклональных антител с водорастворимым карбоксильным производным $C_{60}(H)_3(NH(CH_2)_5COONa)_3$ и фуллеренолом $C_{60}(OH)_{24}$. Предел обнаружения данных соединений с использованием моноклональных антител равен 10 нг/мл и 15 нг/мл соответственно. Ведутся работы по использованию антител для выявления фуллерена С60 в сложных многокомпонентных матриксах.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008-2010 годы» и программы фундаментальных исследований Президиума РАН "Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов".

AbsN_347

КОНТРОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА ПРИ РЕАКТИВНОМ РАСПЫЛЕНИИ ИТТРИЯ И ВАНАДИЯ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Хвостиков В.А., Гражулене С.С., Бурмий Ж.П.

Учреждение Российской академии наук Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г. Черноголовка, khvos@iptm.ru

Одной из важных задач технологии микроэлектроники является изготовление высококачественных пленок различного состава и назначения путем распыления образца-мишени и последующего осаждения распыленных молекул газовой фазы на подложке. Нами предложено использовать метод лазерной флуоресцентной спектроскопии (ЛФС) для контроля молекулярного состава газовой фазы тлеющего разряда при реактивном распылении материалов, что является весьма важным и актуальным с точки зрения напыления пленок нужного стехиометрического состава высокого качества. Такие преимущества данного метода, как высокая селективность и чувствительность, отсутствие матричных эффектов, соответствие измеренных спектров составу газовой фазы разряда, позволяют успешно решить поставленную задачу. С этой целью ранее нами были исследованы эмиссионные и флуоресцентные (с лазерным возбуждением флуоресценции) спектры газовой фазы в диапазоне длин волн 580-650 нм при реактивном распылении иттрия, циркония и их сплавов в тлеющем разряде [1]. Были найдены и идентифицированы спектральные линии оксида иттрия, вычислены энергии соответствующих квантовых переходов, измерены спектры переизлучения найденных оксидных линий, исследована динамика изменения флуоресцентных спектров в импульсном тлеющем разряде, установлена корреляция в поведении эмиссионных и флуоресцентных спектров при реактивном распылении иттрия в кислородно-аргоновой смеси, исследована зависимость интенсивности флуоресцентных и эмиссионных линий молекул оксида иттрия от парциального давления кислорода в диапазоне 1×10^{-3}–5×10^{-1} Па. На основе выполненных исследований предложена модель механизма формирования эмиссионного и флуоресцентного сигналов оксидов в тлеющем электрическом разряде, учитывающая частичное окисление поверхности мишени и распыление образовавшихся оксидных молекул. Однако для получения количественных характеристик этой модели было необходимо увеличить чувствительность и разрешение системы регистрации флуоресцентных спектров. С этой целью лазерный флуоресцентный спектрометр был существенно модернизирован: введена в строй система возбуждения флуоресценции на основе нового эксимерного лазера, разработан и изготовлен новый атомизатор, использующий магнетронное распыление, разработана двухступенчатая система тонкого напуска реактивного газа (кислорода) в распылительную камеру. С помощью модернизированного лазерного флуоресцентного спектрометра проведено сравнительное исследование влияния условий разряда на характеристики флуоресцентных спектров иттрия и ванадия и их оксидов в диодном и магнетронном режимах тлеющего разряда. Установлено, что при использовании магнетронного режима разряда скорость распыления материала катода увеличивается на 1,5-2 порядка, соответственно возрастает и интенсивность спектров. В результате выполненной работы увеличено разрешение системы регистрации спектров, а также повышена воспроизводимость и точность дозировки реактивного газа.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 09-03-00880-а.

Литература

1. В.А. Хвостиков, С.С. Гражулене, ЖПС, 76, №6, 869-875, 2009.

AbsN_243

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦОВ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ КИСЛОРОДА В СТАЛЯХ

Химюк Я.Я., Шибаев С.С., Григорович К.В.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, savory@inbox.ru

Сегодня для многих марок сталей предъявляются все более жесткие требования по содержанию кислорода. Например, в 2004 г. в ГОСТ установлен верхний предел содержания кислорода в подшипниковых сталях не более 0,0015 % масс. Современное аналитическое оборудование позволяет проводить определение содержаний кислорода в сталях порядка 0,0001 % масс. При столь низких концентрациях значимый вклад в результаты анализа вносят поверхностные загрязнения образца. Даже при подготовке образца в соответствии с ГОСТ 17745-90 на его поверхности будет присутствовать хемсорбированный кислород и кислород, находящийся в виде тонких оксидных пленок.

Очевидно, что при разных способах пробоподготовки на поверхности образца будет оставаться различное количество поверхностного кислорода. В настоящей работе были рассмотрены стандартный метод пропободготовки (ГОСТ 17745-90) и режим предварительной выдержки в печи газоанализатора в графитовом тигле в потоке гелия при определенной температуре (режим Sample Preparation). Содержание кислорода определяли методом фракционного газового анализа (ФГА) на приборе TC-600 фирмы LECO. ФГА представляет собой модификацию метода восстановительного плавления в потоке инертного газа и позволяет определять содержание кислорода в различных формах его нахождения в образце. Целью работы являлось установление влияния способа пробоподготовки и времени с момента подготовки поверхности образца до анализа на результаты определения содержания кислорода в подшипниковой стали.

В работе были исследованы образцы подшипниковой стали промышленного производства со средним содержанием объемного кислорода 0,00058±0,00007 % масс. Перед анализом образцы обрабатывали по ГОСТ 17745-90 и в режиме Sample Preparation при температуре 1000-1080°С. Сразу после пробоподготовки был проведен фракционный газовый анализ. В данном случае раздельно определяли содержание общего, поверхностного и объемного кислорода. Получено, что содержание поверхностного кислорода минимально при использовании метода Sample preparation и в среднем составляет 0,00022±0,00004 % масс. (или 0,00013 ± 0,00004 % масс. на см^2 поверхности образца); содержание поверхностного кислорода после обработки по ГОСТ 17745-90 без обработки спиртом равно 0,00032±0,00004 % масс. (0,00020 ± 0,00001 % масс. на см^2); содержание поверхностного кислорода после обработки по ГОСТ 17745-90 составило 0,00048±0,00014 % масс. (0,00030±0,00009 % масс. на см^2).

Для определения влияния времени на результаты анализа образцы анализировали через определенные промежутки времени с момента пробоподготовки. До анализа образцы хранили в бумажных пакетах при комнатной температуре. Получено, что обработка надфилем и спиртом не позволяет получить достоверные результаты для столь низких концентраций кислорода. Содержание поверхностного кислорода при данных способах пробоподготовки может превышать содержание объемного кислорода в образце. Обработка поверхности образцов методом sample preparation не зависимо от времени (в пределах 7 суток), прошедшего с момента зачистки образцов, дает минимальное значение поверхностного кислорода.

AbsN_124

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ СЕГОДНЯ

Хомутова Е.Г.

Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В.Ломоносова, Москва, khomutova@mail.ru

Продолжает оставаться актуальным контроль промышленных объектов, содержащих микроколичества платиновых металлов в связи с их высокой стоимостью. В данной работе рассмотрено современное состояние кинетических каталитических методов, которые основаны на гомогенных каталитических окислительно-восстановительных реакциях. К ним сохраняется интерес благодаря простоте и доступности аппаратуры.

После широкого поиска реагентов индикаторных реакций, в результате которого было предложено более 40 реакций для осмия и рутения для каждого, и несколько меньше для других платиновых, остановились на наиболее высокочувствительных и селективных. Зарекомендовали себя в качестве окислителей: галогенаты, церий (IV); восстановителей: органические красители, такие как тиазиновые, трифенилметановые, азокрасители, производные дифениламина и др., а также арсенит и ртуть (I). Предел обнаружения достигает значений $5\cdot10^{-5}$ нг/см^3.

Приготовление реакционной смеси в классическом стационарном варианте определения представляет собой многочисленные ручные операции отбора и смешения до 5-7 аликвот растворов реагентов, что приводит к ошибкам операторов и создает впечатление ненадежности методов. Это породило стремление к автоматизации анализа с привлечением проточных систем: проточно-инжекционных (ПИА) и непрерывно-проточных (НПА). Интеграция высокой чувствительности каталитических реакций и производительности проточных методов позволила автоматизировать определение иридия, рутения, осмия и родия, т.е. всех четырех редких платиновых металлов.

Исследовано проведение каталитических ряда индикаторных реакций в проточных системах, включая конфигурацию потоков и порядок их смешения в анализаторе, концентрации реагентов и pH среды в потоках. Проведено сравнительное изучение формирования аналитического сигнала в стационарном и проточном (НПА и ПИА) режимах. Установлено, что оптимальные условия проведения индикаторных реакций в стационарных условиях и проточных (НПА и ПИА) различны, что связано с наложением на сложный, многостадийный процесс окислительно-восстановительной реакции кинетических эффектов формирования и смешения потоков. Полученные метрологические характеристики методик в проточных системах, как правило, не хуже, чем при проведении реакции в стационарном режиме.

Каталитические индикаторные реакции используют также в варианте тест-методик определения платиновых металлов. Исследовали проведение ряда реакций, катализируемых редкими платиновыми металлами на твердом бумажном носителе. Тест-методы экспрессны, характеризуются диапазоном определяемых концентраций в более высокой области, при этом не обладают высокой точностью результатов.

В отличие от других элементов, селективность определения каталитическими методами для платиновых металлов не является проблемой благодаря их уникальным каталитическим свойствам.

Чувствительность в проточных системах остается высокой, в связи чем проблема концентрирования микросодержаний не актуальна. Представляется значимым аспектом для дальнейшего совершенствования методов: подготовка каталитически активной формы определяемого платинового металла.

Намечены перспективы дальнейшего развития каталитических методов определения платиновых металлов.

AbsN_126

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОНЦЕНРТРАЦИЙ ИРИДИЯ В ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ

Хомутова Е.Г., Кузнецова М.Е.

Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова, Москва, khomutova@mail.ru

В связи с высокой стоимостью платиновых металлов, продолжает оставаться актуальным контроль промышленных объектов, содержащих микроколичества платиновых металлов. Благодаря доступности аппаратуры, сохраняется интерес к каталитическим методам. Реакция окисления сульфарсазена периодатом калия, катализируемая иридием, была исследована в системе проточно-инжекционного анализа (ПИА). Преимуществом ПИА является возможность осуществления в режиме *on line* практически всех необходимых для проведения каталитической реакции подготовительных операций с растворами. Использовали проточно-инжекционный многофункциональный анализатор «ПИАКОН-30» с фотометрическим детектором.

Исследовали условия проведения реакции: конфигурацию потоков и порядок их смешения в анализаторе, концентрации реагентов и среды в потоках, подготовку катализатора в пробе с целью выбора оптимальных условий получения максимального и воспроизводимого аналитического сигнала. Найдено, что во всех исходных потоках необходимо присутствие буферного раствора с pH=5,5. Получены зависимости аналитического сигнала от входных концентраций реагентов. Оптимальной концентрацией раствора сульфарсазена принята $0{,}52\times10^{-4}$ г/л. Соотношение буфер - периодат калия постоянно и равно 1:1. Оптимальная концентрация периодата калия составила $1{,}6\times10^{-2}$ моль/л.

В выбранных оптимальных условиях зависимость аналитического сигнала от концентрации иридия линейна в интервале от $0{,}15\times10^{-2}$ мкг/мл до $0{,}77\times10^{-2}$ мкг/мл. В оптимальных условиях повторяемость на модельных растворах иридия при n=5 и P=0,95 равна $\sigma_{r,m=}0{,}016$. Правильность результатов определения иридия проверена методом «введено-найдено» на модельных растворах. Полученные метрологические характеристики не хуже, чем аналогичные значения при проведении реакции в стационарном режиме и непрерывном проточном анализаторе.

Таким образом, проведение каталитического определения в системе ПИА облегчает рутинные операции за счет их автоматизации, повышает производительность, не ухудшая метрологических характеристик методики.

AbsN_125

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ СТАНДАРТОВ НА МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ РЕДКИЕ И БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Хомутова Е.Г., Останина О.И.

Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова, Москва, khomutova@mail.ru

Методы контроля продукции на основе редких и благородных металлов, установленные в национальных стандартах призваны обеспечить качество продукции, гарантирующее её конкурентоспособность. За последние годы методы контроля претерпели существенное развитие, что, однако, не отразилось в Национальных стандартах на методы контроля. Такая ситуация сдерживает применение новых методов, что является актуальной проблемой для отечественной промышленности.

В стандартах для редких и благородных металлов рекомендованы различные методы, включая спектральный (в т.ч. химико-спектральный), атомно-абсорбционный, пламенно-фотометрический, турбидиметрический, фотометрический, инверсионной полярографии, переменной поляризации, полярографический, кулонометрический, титриметрический, гравиметрический, флуоресцентный, люминесцентный, рентгено-флуоресцентный. Оценена

распространенность методов контроля на продукцию на основе редких и благородных металлов, установленных в национальных стандартах и показано, что преобладают спектральные и фотометрические методы анализа [1].

Анализ сроков введения в действие национальных стандартов на методы контроля на продукцию на основе редких и благородных металлов показывает, что стандарты, разработанные в большинстве своем 15-25 лет назад, не соответствуют современному уровню развития методов контроля.

Для подтверждения также проведен анализ соответствия методов контроля, установленных в национальных стандартах и описанных в научно-технической литературе на продукцию на основе редких и благородных металлов. Поскольку в стандарты включают только методы, хорошо зарекомендовавшие себя в практике контроля продукции, при анализе методов, опубликованных в научно-технической литературе за 2007-2009 годы, нами были учтены только публикации, касающиеся анализа реальной продукции, а не вновь разрабатываемые методы [2].

Проведенный анализ соответствия методов контроля продукции на основе редких, цветных и благородных металлов, установленных в стандартах показал следующее. Действующие стандарты на методы анализа продукции на основе редких и благородных металлов в части установленных методов существенно отстают от современного развития методов анализа. В них крайне редко рекомендовано применение таких современных высокопроизводительных методов как атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой и рентгенофлуоресцентный анализ, а масс-спектральный метод в действующих стандартах не упоминается**.** За 2002-2008 гг. принято новые стандарты для благородных металлов, в которых описаны методы анализа соответствующие последним достижениям методов контроля. Необходимо модернизировать фонд национальных стандартов на методы анализа продукции на основе редких и благородных металлов, включив в него стандарты на используемые современные методы.

Литература

1. Указатель«Национальные стандарты». В 3-х томах. – М.: Стандартинформ, 2009.
2. Реферативный журнал. Химия. - М.: ВИНИТИ.

AbsN_111

ОСОБЕННОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В НАСЫЩЕННОЙ И НЕНАСЫЩЕННОЙ ТСХ

Хребтова С.С.

Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева РАН, Москва, khssvetlana@gmail.com

ТСХ – наиболее простой и достаточно эффективный метод разделения соединений в потоке жидкой фазы на плоском слое сорбента [1-3]. Метод широко используется в России и за рубежом. Простота реализации метода ТСХ не означает, что процессы, протекающие в ТСХ при разделении определяемых соединений, являются очень простыми; эти процессы являются даже более сложными, чем процессы разделения в колоночной жидкостной хроматографии, поскольку на хроматографические процессы в ТСХ влияет также и газовая фаза.

В практической ТСХ наиболее широко при реализации процессов разделения в ТСХ традиционно используют $N_{нас}$-камеру. Поэтому стадия насыщения или предварительное кондиционирование пластинки ТСХ парами подвижной фазы (ПФ) является важным этапом в реализации традиционной ТСХ. Адсорбция молекул подвижной фазы сорбционным слоем пластинки должна оказывать и оказывает заметное влияние на хроматографический процесс смачивания жидкой ПФ уже кондиционированной пластинки и, естественно, на процессы хроматографического разделения анализируемых соединений.

В настоящем сообщении рассматриваются особенности хроматографических процессов в насыщенной и ненасыщенной ТСХ.

Для решения основных задач данной работы представлялось целесообразным экспериментально выполнить следующие исследования: 1) определить условия полного насыщения пластинок ТСХ до равновесного состояния парами ПФ в условиях традиционной хроматографической N-камеры, на стенках которой расположены (с целью ускорения достижения процесса равновесия) листы фильтровальной бумаги, смоченные ПФ; 2) экспериментально оценить роль переноса молекул ПФ в газовой фазе в S-камере в процессе движения ПФ по адсорбционному слою пластинки; 3) определить характеристики хроматогрфического процесса в N-камере в условиях насыщенной ТСХ и в S-камере в условиях ненасыщенной ТСХ; 4) провести сравнение основных характеристик двух вариантов ТСХ: насыщенной и ненасыщенной. В качестве метода оценки количества паров подвижной фазы использовали весовой метод. Исследование проводили как в S-камере со сверхмалым расстоянием между адсорбционным слоем пластинки ТСХ и покровным стеклом камеры, так и в традиционной N-камере для восходящей ТСХ.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что только в S-камере, также как и в ТСХ с закрытым адсорбционным слоем можно реализовать одностадийную ненасыщенную хроматографию, что согласуется с изменением веса пластинок и обеспечивает меньший расход подвижной фазы.

Литература

1. Stahl E. Dunnshichl-Chromatographie, Springer Verlag, Berlin, Gottingen, Heidelberg, 1962.
2. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии (планарная хроматография). – М.: Научный совет РАН по хроматографии, 1999. Т. 1 – 405 с., т. 2 – 348 с.
3. Nyiredy Sz. Planar Chromatography. A Retrospective View For the Third Millenium, Budapest, Springler, 2001, 268 P.

AbsN_274

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ МИКРООРГАНИЗМОВ И НАНОЧАСТИЦ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ПРИ ПОМОЩИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Хрычева А.Д., Грабовый Г.А., Волков Д.С., Проскурнин М.А., Шпигун О.А.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, panda_i_cobra@mail.ru

Методы ИК-спектроскопии широко применяют в анализе различных объектов, не последнее место среди которых занимают водные растворы — природные, сточные, питьевые воды, биологические жидкости, фрамацевтические препараты. В последнее время все больший интерес представляет анализ дисперсных растворов, в частности растворов наночастиц и растворов, содержащих микроорганизмы. Благодаря своим возможностям метода качественного анализа, ИК-спектроскопия является одним из ключевых методов для решения задач такого рода. Однако специфика рассматриваемых задач (анализ водных растворов с ограниченной пробоподготовкой) вызывает определенные трудности. В настоящей работе внимание сосредоточено на разработке и усовершенствовании методик анализа микроорганизмов и наночастиц в водных растворах.

Предложена методология определения различных соединений при помощи пропускания в твердых пленках на подложках. Найдены условия пробоподготовки (предварительная обработка поверхности, объем капли, условия высушивания и т.д.), обеспечивающие воспроизводимость определения не хуже, чем в жидких пленках, традиционно используемых в ИК-спектроскопии в режиме пропускания. Кварцевые подложки обеспечивают более высокие коэффициенты корреляции градуировочных зависимостей, в то время как более широкий диапазон пропускания пластин из CaF_2 приводит к большей чувствительности определения за счет выбора более интенсивных полос поглощения.

На примере одноклеточной водоросли хлорелла предложен подход к определению микроорганизмов в водных растворах без применения органических экстрагентов. Найдены шесть полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям метильных, метиленовых, а также гидроксильных групп хлорофилла и пригодных для проведения определения микроорганизмов, для всех коэффициенты корреляции градуировочных зависимостей превышают 0.99. Изучено изменение ИК-спектров хлореллы после гибели бактерий, найдено,

что высушивание образца при температуре 60–80°С хотя и приводит к определенной потере информации, но позволяет проводить определение без потери чувствительности, при этом возможно концентрирование пробы в 3–4 раза за счет повторного нанесения аликвот (суммарный объем исходного образца 2 мл). Методика позволяет определять содержание микроорганизмов в диапазоне 600–120.000 экз/мл. Предложенный подход отличает простота пробоподготовки, и малый объем пробы, необходимый для анализа (20–100 мкл). Предложенный метод превышает по чувствительности существующий метод, основанный на разрушении микроорганизмов и их экстракции в среду CCl_4 (для объемов проб менее 10 мл).

Водные и полярные дисперсии наноалмазов и фуллеренов изучены методами ИК спектроскопии в вариантах как тонких водных, так и твердых пленок. Данные исследования дополнены исследованиями при помощи оптоакустической спектроскопии (ранее не использована для таких объектов), методами динамического светорассеяния, УФ-спектроскопии, флуориметрии и дифференциальной- сканирующей калориметрии.

AbsN_273

ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА СЛОЖНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ НА ПРИМЕРЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕЛКОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ

Хрычева А.Д., Костина Е.А., Проскурнин М.А., Проскурнина Е.В., Владимиров Ю.А.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, panda_i_cobra@mail.ru

В последние 15 лет ИК-спектроскопия зарекомендовала себя как один из основных методов структурного анализа компонентов биологических объектов, в том числе белков. Однако методология количественного определения белков развита существенно слабее, что не позволяет решать многие медико-биологические исследовательские задачи и проводить определение белков в сложных смесях. В настоящей работе исследована возможность количественного определения ряда белков в тонких водных, а также твердых пленках на подложке из фторида кальция.

Для работы с твердыми пленками белков в качестве подложки использовали пластины из фторида кальция. Новизна подхода заключалась в использовании чистых пленок белков в отсутствии полимеров, ПАВ и других структурообразующих агентов. Для построения градуировок использовали основные характеристические полосы поглощения белков: Амид I (1543 $см^{-1}$) и Амид II (1655 $см^{-1}$), а также еще четыре полосы поглощения, ранее не использованные для определения белков. Исследовали цитохром *c*, бычий и человеческий сывороточные альбумины. Образцы готовили нанесением капли раствора определенного объема на пластину с последующим высушиванием при различных условиях. Помимо воспроизводимости определения, внимание уделяли подбору условий, обеспечивающих определенное количество воды в образце, которое не мешало ИК определению и в то же время способствовало сохранению структуры белка. На основе дисперсионного анализа проведена оптимизация условий пробоподготовки, обеспечивающая максимальную чувствительность и воспроизводимость определения. Достигнуты пределы обнаружения всех исследованных белков на уровне субмикрограммовых концентраций (абсолютные количества белка на уровне долей микрограммов), при этом чувствительность определения хорошо коррелирует с числом формирующих сигнал групп в исследуемых белках. Относительное стандартное отклонение определения белков для диапазона концентраций 1 – 10 мг/мл не превышает 5%. Предложенная методика определения белков отличается чувствительностью определения, большей чем существующие, а также простотой пробоподготовки.

Водные растворы белка в тонких пленках исследовали на примере человеческого и бычьего сывороточных альбуминов. Использовали тонкостенные кюветы с окнами из фторида кальция. В качестве растворителей использовали тяжелую воду 99.9% и смесь $D_2O + H_2O$ с содержанием H_2O от 5 до 10%. Оптимизированы условия определения (длина оптического пути, объем аликвоты, полоса поглощения белка, условия пробоподготовки). Достигнуты пределы обнаружения на уровне 500 мкг/мл, что ниже как минимум на полпорядка, чем существующие данные. Относительное стандартное отклонение определения белков в диапазоне концентраций 5–20 мг/мл не превышает 3%. Результаты исследования позволяют

рекомендовать разработанную методику для количественного определения белков в биологических образцах.

Предложенные методики использованы при исследовании взаимодействия белков (гемопротеинов) с образованием липидных и других комплексов, при определении окисленных и восстановленных форм белков, а также протестированы на ряде реальных объектов.

AbsN_271

ВЛИЯНИЕ ПАВ НА ОПТИЧЕСКИЕ, ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО

Цепков М. Г., Иванов В. М., Фигуровская В. Н..

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, mcvas@yandex.ru

Метиловый оранжевый, (*n*-{[*n*-(диметиламино)фенил]азо}бензолсульфокислота натриевая соль, МО) широко применяют в аналитической химии как индикатор в кислотно-основном и окислительно-восстановительном титрованиях [1, 2, 3]. Несмотря на почти 100-летний срок его широкого использования в аналитической химии сведения о химико-аналитических характеристиках МО ограничены и немногочисленны, а в ряде случаев противоречивы. Так практически отсутствуют сведения о влиянии поверхностно-активных веществ (ПАВ) на константы диссоциации МО [4], хотя это важно при использовании метода прямой титриметрии при анализе реальных вод, содержащих ПАВ. С другой стороны, перспективна замена визуальной оценки цвета фотометрической или спектрофотометрической, что в свою очередь требует изучения влияния ПАВ различной природы на оптические и цветометрические характеристики МО.

Цель настоящей работы – изучение спектрофотометрических и цветометрических характеристик метилового оранжевого, определение константы диссоциации при переменной ионной силе (0.01 – 0.2) в отсутствие и в присутствии ПАВ различной природы.

В ходе работы изучено влияние катионных и анионных ПАВ на спектры поглощения водных растворов метилового оранжевого при различной кислотности. Показано, что АПАВ незначительно влияет на оптические и кислотно-основные свойства МО, в отличие от КПАВ, добавление которого значительно (на 2 единицы) уменьшает величину р*K* и сдвигает максимум поглощения желтой формы в коротковолновую область спектра. На примере катионных ПАВ в работе использовали бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) и его более гидрофобный аналог – бромид цетилпиридиния (ЦПБ).

Для кислотной и щелочной форм МО изучены цветометрические функции в отсутствие и в присутствии ПАВ различной природы, показано влияние ПАВ на молярные цветометрические коэффициенты и выведены уравнения градуировочных графиков для цветометрических функций при переменной концентрации определенной формы МО.

Литература

1. Хольцбехер З., Дивиш Л., Крал М., Шуха Л., Влачил Ф. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир, 1979. С 672.
2. Индикаторы. Т. 1. Под ред. Э. Бишопа. М.: Мир, 1976. С. 111.
3. Лайтинен Г.А. Химический анализ. М.: Химия, 1966. С. 70.
4. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. С. 84

AbsN_153

ДПТ-АЭС АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТЫХ ОКСИДОВ ВИСМУТА, ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ ОТГОНКОЙ ОСНОВЫ ПРОБЫ

Цыганкова А.Р., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И.

Учреждение Российской Академии Наук Институт неорганической химии им. А.В.Николаева Сибирского отделения РАН; г. Новосибирск, alphiya@yandex.ru

Высокочистые оксиды висмута, вольфрама и молибдена широко применяют в различных областях науки и техники, в частности, в производстве оксидных монокристаллов, например, ортогерманат висмута $Bi_4Ge_3O_{12}$, вольфрамат кадмия $CdWO_4$, молибдат цинка $ZnMoO_4$ и др. Функциональные свойства получаемых материалов в значительной степени зависят от их примесного состава на уровне концентраций ниже, чем 10^{-5} % мас., который, в свою очередь, определяется содержанием примесей в исходных оксидах. Это обуславливает актуальность разработки методик анализа, обеспечивающих низкие пределы обнаружения (ПО) примесей.

Отделение основы пробы – эффективный способ снижения ПО примесей. Имея ввиду, что висмут, вольфрам и молибден образуют галогениды и оксогалогениды с высокой упругостью паров при сравнительно низких температурах, в качестве метода концентрирования мы остановились на отгонке основы пробы реакционным хлорированием оксидов в проточном реакторе. Примеси в Bi_2O_3 концентрировали отгонкой основы пробы в виде $BiCl_3$, образующегося при взаимодействии оксида с парами HCl при температуре 350°С. Хлористый водород получали нагреванием 12 М HCl марки ОСЧ–20-4. Примеси в WO_3 концентрировали отгонкой основы в виде смеси оксохлоридов действием на оксид паров CCl_4 (T=400°С). Для MoO_3 положительный результат дало использование в качестве хлорирующего агента газообразного хлора в присутствии восстановителя – графитового порошка ГП (T=350°С). При этом ГП помещали на навеску оксида молибдена и перемешивали. В отсутствии восстановителя отгонка идёт, однако с меньшей скоростью. Хлор получали электролизом 12 М соляной кислоты. ОСЧ–20-4.

Концентрат примесей после отгонки основы пробы переносили на ГП, содержащий в качестве усиливающей добавки NaCl (4% мас. по отношению к ГП) и проводили атомно-эмиссионный спектральный анализ с возбуждением излучения в дуге постоянного тока (ДПТ-АЭС). Регистрацию спектров проводили на спектрометре PGS-2 с детектором МАЭС. Образцы сравнения (ОС) готовили на основе ГП, а также использовали ГСО 2820-83 (ОСО 48-4-39-94).

Для обеспечения правильности разрабатываемых методик изучали влияние содержания оксидных основ на найденную концентрацию примесей. При этом было установлено, что 1-2 мг оксидов на 50 мг ГП, т.е. 2-4 % мас. не влияют на найденную концентрацию примесных элементов. Поэтому отгонку проводили до массы остатка 1-2 мг (проверяли взвешиванием после отгонки). Для изучения поведения примесей при отгонке и оценки правильности методики проводили эксперимент «введено-найдено». С этой целью в исследуемые оксиды ввели аналиты в концентрациях превышающих уровень содержания собственных примесей и проводили концентрирование. По результатам опыта «введено-найдено» установили круг определяемых примесей. Для подтверждения правильности методик результаты анализа, кроме того, сравнивали с результатами, полученными независимыми методами – атомно-абсорбционный и лазерно-масс-спектральный методы.

В результате были разработаны комбинированные ДПТ-АЭС методики анализа высокочистых Bi_2O_3, WO_3, MoO_3 с концентрированием примесей отгонкой основы пробы в виде хлоридов и оксохлоридов, позволяющие определять до 13 примесей с пределами обнаружения $n\cdot10^{-6}$–$n\cdot10^{-8}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью $s_{отн}$=0,2-0,3. Методики анализа оксидов висмута и вольфрама включены в регламент аналитического обеспечения производства монокристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$ и $CdWO_4$.

AbsN_286

ИЗУЧЕНИЕ АДДИТИВНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА СМЕСЕЙ АНТИОКСИДАНТОВ В РЕД-ОКС СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО(III)–ФЕНАНТРОЛИН

Цюпко Т.Г., Николаева Н.А., Темердашев З.А., Воронова О.Б..

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, tsypko@kubsu.ru

Интегральные показатели качества находят широкое применение в аналитической практике. Для всех интегральных показателей весьма важна аддитивность аналитического сигнала. Соответствующие исследования позволяют выявить факт взаимодействия индивидуальных веществ в сложных смесях и понять его механизм, не менее важной задачей является предсказание интегральной величины по известным содержаниям индивидуальных компонентов.

Стандартного подхода к изучению аддитивности сигналов не существует. С учетом достоинств и недостатков известных подходов, нами был разработан новый алгоритм изучения аддитивности, который был применен для исследования веществ, которые считаются общепризнанными антиоксидантами, характерными для растительного сырья. На первом этапе устанавливается зависимость сигнала от концентрации каждого из восстановителей, вероятно присутствующих в пробах данного типа. На втором этапе делается предварительное заключение о необходимости детального изучения взаимного влияния некоторых компонентов, взятых попарно. На третьем этапе для смесей этих веществ получают расчетные значения сигналов и сравнивают его с экспериментальными данными.

Нами ранее была разработана методика определения антиоксидантной активности пищевых продуктов с использованием индикаторной системы на основе фенантролинатов железа, характеризующаяся рядом преимуществ, которые связаны с ее обратимостью и высоким редокс-потенциалом. Это расширяет круг определяемых веществ: из суммы антиоксидантов, присутствующих в пробе, не исключаются слабые восстановители. Важно, что *о*-фенантролин образует с восстановленной формой железа устойчивый в широком диапазоне pH интенсивно окрашенный хелат, что создает условия для высокочувствительного измерения интегрального показателя активности. Однако для правильной оценки антиоксидантной активности, как и при использовании других интегральных показателей состава, необходимо рассмотреть вопрос аддитивности получаемого при испытаниях аналитического сигнала.

Все изучаемые вещества были распределены по четырем группам, критерием служил коэффициент чувствительности. Затем были изучены бинарные смеси аскорбиновой кислоты с восстановителями из разных групп – при варьировании их концентраций в пределах диапазона линейности.

Установлено, что для большинства смесей, независимо от соотношения концентраций компонентов, наблюдалось совпадение рассчитанного и экспериментально полученного аналитических сигналов (в пределах 15 % отн.). Для смеси аскорбиновая кислота – катехол при их малых концентрациях достоверно установлен синергетический эффект взаимного влияния.

При исследовании модельных смесей, включающих несколько восстановителей, в большинстве случаев отклонения от аддитивности не выявлено. Показана возможность практического применения изучения аддитивности аналитического сигнала смеси на примере составлении различных фитокомпозиций.

AbsN_253

АНАЛИЗ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ МАТРИЧНО-АКТИВИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ/ИОНИЗАЦИИ

Чамян[1] К.Р., Буряк[1] А.К., Ревельский[2] И.А.

[1]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва*

[2]*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва*, kchamyan@gmail.com

Метод матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) широко применяют для анализа высокомолекулярных веществ, таких как пептиды, протеины, синтетические полимеры, полисахариды, олигосахариды, олигонуклеатиды. Преимуществами метода являются легкость получения молекулярного пика многих классов соединений по сравнению с другими масс-спектрометрическими методами.

Несмотря наряд преимуществ, метод МАЛДИ не получил широкого применения для анализа низкомолекулярных веществ. Однако в настоящее время растет интерес к применению метода МАЛДИ для низкомолекулярных соединений. Известны работы по применению этого метода для определения аминокислот, жирных кислот, фармацевтических средств. Выбор матрицы для МАЛДИ в таких исследованиях часто определяет успех анализа. Большинство соединений, применяемых в качестве МАЛДИ матриц, являются низкомолекулярными органическими молекулами, обладающими кислотными свойствами. Самыми распространенными матрицами являются α-циано-4-гидроксикорична кислота и 2,5-дигидроксибензойная кислота.

Целью настоящего исследования являлось изучение масс-спектров МАЛДИ ряда фармацевтических субстанций, таких как метронидазол, пентоксифиллин, парацетамол, сульфаниламид, 4-аминофенол и атропин. Был изучен состав ионов масс-спектров в зависимости от типа матрицы, ее соотношения с аналитом, количества определяемого аналита. Полученные данные будут представлены.

AbsN_113

НОВЫЕ ВАРИАНТЫ КРУГОВОЙ ТСХ

Чаусов А.В.

Учреждение Академии наук Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, a.chausoff@mail.ru

Тонкослойная хроматография (ТСХ) является наиболее простым, достаточно эффективным и высокоэкономичным методом жидкостной хроматографии. В аналитической практике используется, в основном, линейный вариант ТСХ, хотя, для решения некоторых задач наиболее целесообразно использовать круговую ТСХ [1]. Однако широкое использование круговой ТСХ ограничено недостаточным развитием этого метода. Поэтому дальнейшее развитие круговой ТСХ является актуальной задачей.

В данной работе рассмотрены нетрадиционные, перспективные варианты круговой ТСХ: боковая и угловая ТСХ, в которых подвижная фаза подается не в центр пластинки ТСХ, как это было принято ранее [2]. Газовая атмосфера, окружающая пластинку ТСХ, является одной из причин относительно невысокой воспроизводимости хроматографического процесса в ТСХ. Перспективным подходом к решению этой задачи является метод реализации закрытого слоя, в котором адсорбционный слой пластинки ТСХ закрыт на время проведения эксперимента, а пластинка превращается в рода плоскую колонку [3]. Экспериментально показано, что применение закрытого слоя сорбента позволяет уменьшить продолжительность анализа и повысить воспроизводимость эксперимента, причем эффективность разделения при этом существенно не изменяется. Следует отметить, что использование закрытого слоя

позволяет проводить анализ легколетучих соединений, что расширяет границы использования ТСХ.

В рамках данной работы показана возможность регистрации результатов анализа в любой момент проведения разделения при использовании круговых вариантов ТСХ, т.е. непосредственно в процессе хроматографического разделения анализируемой пробы, минуя стадии полного смачивания хроматографической пластины подвижной фазой и ее высушивания. Применение данного варианта on-line видеоденситометрического детектирования в круговой ТСХ позволяет резко сократить продолжительность проведения эксперимента за счет того, что довольно часто анализируемые соединения разделяются гораздо раньше, чем закончится сам эксперимент.

Литература

1. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии. Москва. Научный совет РАН по хроматографии. 1999. т.1 (405 с.), т.2 (348 с.).
2. Березкин В.Г., Чаусов А.В. Новые виды круговой тонкослойной хроматографии. ДАН, 2009, т. 424, № 2, с. 205-209.
3. Березкин В.Г., Кормишкина Е.В. Вариант традиционной тонкослойной хроматографии с контактно закрытым сорбционным слоем. ЖАХ, 2006, т. 61, №10, с. 1074-1080.

AbsN_320

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОГЕННЫХ КАТЕХОЛАМИНОВ НА ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРАМИ

Челнокова И.А., Романова Е.И., Гедмина А.В., Шайдарова Л.Г., Будников Г.К.

Казанский государственный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Irina.Chelnokova@mail.ru

Определение биогенных катехоламинов в биологических объектах имеет важное практическое значение для клинической диагностики ряда заболеваний нервной системы. Большое значение среди них имеют дофамин (ДА) и адреналин (АД), концентрация которых в биологических жидкостях различна.

Изучена возможность чувствительного и селективного вольтамперометрического определения ДА и АД на химически модифицированных электродах (ХМЭ) с каталитическими свойствами. Обоснован выбор состава композитного модификатора в зависимости от концентрационного диапазона определяемого вещества. Использованы различные приемы изготовления ХМЭ для формирования наночастиц золота и палладия на поверхности электрода: уменьшение времени электролиза, электроосаждение из разбавленных растворов, включение в состав бинарной системы, осаждение в полимерную пленку нафиона (НФ) или на самоорганизующийся монослой цистамина.

ДА и АД окисляются на электроде из стеклоуглерода (СУ) необратимо в одной и той же области потенциалов. Наночастицы золота и палладия, электроосажденные на поверхности СУ, проявляют каталитическую активность при окислении рассматриваемых катехоламинов. При этом регистрируется многократный прирост тока по сравнению с током окисления модификатора и уменьшение перенапряжения окисления субстрата на ХМЭ по сравнению с немодифицированным СУ. При переходе от осадков металлов к бинарным системам Au-Pd, Pd-Cu и Au-Cu каталитический эффект при окислении ДА и АД увеличивается.

Установлена возможность совместного определения ДА и АД на электроде с наночастицами палладия в кислой среде. Разность потенциалов пиков окисления ДА и АД при совместном присутствии составляет 200 мВ. Использование ХМЭ на основе самоорганизующегося монослоя с наночастицами золота или ХМЭ на основе биметаллов позволяет повысить селективность определения ДА в присутствии мешающих веществ, таких как аскорбиновая (АК) и мочевая кислоты (МК). Так, в кислой среде, возможно совместное определение АК и ДА с помощью ХМЭ с бинарными системами Au-Cu, Pd-Cu, в нейтральной среде – совместное определение АК и МК или ДА и МК на ХМЭ на основе биметалла Au-Cu или самоорганизующегося монослоя с наночастицами золота. В условиях дифференциальной вольтамперометрии возможно одновременное определение трех компонентов ДА, АК и МК.

Достигнутая разность потенциалов пиков окисления рассматриваемых органических соединений на этих ХМЭ составляет 200 - 350 мВ.

Полученные результаты использованы для разработки вольтамперометрических способов определения ДА и АД. Каталитический отклик на ХМЭ по сравнению с немодифицированным электродом повышает чувствительность определения, при этом предел обнаружения аналитов понижается на 1-2 порядка. Сочетание приемов концентрирования и принципов электрокатализа на электродах, покрытых пленкой НФ с включенными наночастицами золота и палладия, позволяет снизить предел обнаружения ДА и АД еще на два порядка. ХМЭ использовали определения биогенных аминов в крови и урине.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00749) и программы "Фундаментальные исследования и высшее образование" CRDF и Министерства образования и науки РФ (проект REC - 007).

AbsN_213

К ВОПРОСУ О ПРИЧИНАХ НЕПОСТОЯНСТВА ДИАМЕТРА КАНАЛА РАСТВОРЕНИЯ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ ПРИ ИХ АНАЛИЗЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРИЖИМНЫХ ЯЧЕЕК

Черепанов И.С., *Тарасов В.В., *Трубачев А.В.
Воткинский филиал Ижевского государственного технического университета, г. Воткинск
**Институт прикладной механики УрО РАН, г.Ижевск, ipm@udman.ru*

Рассмотрены причины, приводящие к нарушению постоянства диаметра канала растворения при электрохимическом контроле состава и толщины металлических покрытий. Детализированы модели, описывающие электродекристаллизацию покрытий с учетом растворения стенок канала и эффекта солевой пассивации поверхности металлов при их анодном окислении в прижимных ячейках.

Основным процессом электрохимического контроля параметров металлопокрытий является анодное растворение участка покрытия, выделенного наконечником ячейки – зонда. По мере растворения металла в образце формируется цилиндрический канал, глубина которого определяется толщиной анализируемого покрытия; кроме того, основной процесс сопровождается постепенным образованием на поверхности электрода солевой пленки анодных продуктов, имеющей условно двухслойное строение. При этом необходимо учитывать, что растворению может подвергаться не только выделенный ячейкой участок поверхности, в процесс могут вовлекаться и стенки канала, образующегося при растворении покрытия.

Показано, что моделирование электрохимических процессов растворения покрытий в прижимных ячейках с учетом возможности тангенциального увеличения радиуса канала необходимо дополнить рассмотрением эквивалентной электрической схемы, содержащей два параллельно включенных сопротивления: первое характеризует протекание тока через дно канала и электролит, второе – через электролит и стенку канала. Рассмотрение данной схемы позволяет объяснить тот факт, что при определенном соотношении геометрических параметров канала и удельных сопротивлений элементов цепи в ходе поляризации возможны процессы, связанные с протеканием тока как через донную часть канала, так и через его стенки, что приводит к неравномерному изменению диаметра канала при анодном растворении покрытий. В связи с этим проанализировано влияние свойств поверхностных солевых пленок на характеристики контроля толщины покрытий.

Установлено, что непостоянство свойств прианодной части раствора электролита, включая эволюцию блокирующих поверхностных слоев, и концентрационные изменения у стенок канала, также могут приводить к нежелательному при кулонометрическом определении параметров покрытия расширению либо сужению канала растворения. Данные выводы подтверждаются анализом режимов поляризации электродов при анодном растворении металлов, позволяющем получить зависимости изменения толщины растущего на аноде

солевого слоя и силы тока во времени в режимах постоянного и линейно меняющегося поляризующего напряжения.

AbsN_158

ПРИМЕНЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ГЕОХИМИЧЕСКОМ ИССЛЕДОВАНИИ НА ПРИМЕРЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ГОРНЫХ ПОРОД ХУБСУГУЛЬСКОГО И СЛЮДЯНСКОГО БАССЕЙНОВ

Черкашина Т.Ю.

Институт земной коры СО РАН, Иркутск, tcherk@irnok.net

(Россия - Монголия)

В докладе показана возможность проведения полного геохимического исследования по аналитическим данным, полученным с использованием различных методов анализа вещества. Количественное определение содержаний породообразующих, рассеянных и редкоземельных элементов в фосфоритах проводилось при помощи рентгенофлуоресцентного (РФА), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС) и силикатного методов анализа. Данное исследование основано на изучении и сопоставлении геохимических характеристик фосфоритов Боксон-Хубсугульского и Слюдянского бассейнов юга Сибири с целью выявления особенностей осадконакопления. В рамках этой работы разработана рентгенофлуоресцентная методика количественного определения содержаний Nb, Zr, Y, Sr и Rb в фосфорсодержащих горных породах. За основу взяты ранние разработки д.т.н. А.Г. Ревенко [1]. Определение интенсивностей аналитических линий проводилось на автоматизированном рентгенофлуоресцентном спектрометре VRA-30 фирмы “Карл Цейсс” (Германия). Условия измерения выбирались для каждого определяемого элемента. Во всех случаях использовали рентгеновскую трубку с W-анодом (толщина Be-окна 500 мкм) и тонкий коллиматор с угловым раствором 0.15º. При расчёте концентраций использовались интенсивности K_α-линий определяемых элементов: Nb, Zr, Y, Sr и Rb. Для более точного определения содержаний Y, Zr, Nb вносились поправки на наложение аналитических линий: для ZrK_α – SrK_β, для YK_α – RbK_β, для NbK_α – YK_β. Для коррекции взаимных влияний элементов использовался способ стандарта фона. Фоновая позиция I_B выбиралась экспериментальным путем. Для этого регистрировали рентгеновские спектры от ряда стандартных образцов состава в диапазоне от 19.6˚ до 29.9˚. Показано, что фоновая позиция при угле 2θ=29º является наиболее удобной для YK_α-, SrK_α-, RbK_α- аналитических линий. Из-за существенного отличия длин волн NbK_α- и ZrK_α-аналитических линий и фоновой позиции при угле 2θ=29º интенсивность фона этих линий определялась по значениям I_B, измеренным с коротковолновой стороны от угловых позиций этих аналитических линий: 2θ=20.70º и 21.90º, соответственно [2].

В результате получены геохимические характеристики фосфоритов изученных бассейнов юга Сибири. Выявлены существенные отличия в распределении основных, рассеянных и РЗ элементов, обусловленные различными геодинамическими обстановками накопления и источниками поступления рудного вещества в эти бассейны.

Литература

1. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. - Новосибирск: Наука, 1994. - 264 с.
2. T.Yu. Cherkashina, E.V. Hudonogova, A.G. Revenko, E.F. Letnikova. Application of the background standard method for the determination of Rb, Sr, Y, Zr, and Nb contents in phosphorites by x-ray fluorescence // X-Ray Spectrom., V. 38, Issue 2, 2009. P. 144-151.

AbsN_157

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДОВ РФА И ИСП МС ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОДЕРЖАНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ПРИМЕРЕ МОНГОЛЬСКИХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Черкашина Т.Ю., Пантеева С.В.

Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск, tcherk@irnok.net

В докладе обсуждаются результаты оценки правильности определения содержаний РЗЭ и ряда рассеянных элементов в геологических образцах, предоставленных Центральной геологической лабораторией г. Улан-Батора – серпентинита GAS, щелочного гранита OShBO, габбро MGR-N и MGR-T, гранита MGT-1, редкометальной руды TRHB, редкоземельной руды TRM-2, диорита MDR, кварца AuB, магнезита GM. Анализ образцов GAS, OShBO, MGR-N и MGT-1 проводился в рамках Международной программы профессионального тестирования геоаналитических лабораторий (GeoPT). Правила участия и основные положения Программы изложены в Согласованном протоколе [1]. Результаты количественного определения содержаний РЗЭ, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba получены методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС) с использованием квадрупольного масс-спектрометра VG Elemental PlasmaQuad PQ-2. Содержания Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Co, Cr, V, Ba, La, Ce, Zn, Ni, Pb определялись с помощью рентгенофлуоресцентного метода анализа (РФА) с использованием спектрометров VRA-30 и S4 PIONEER [2]. Определение содержаний Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce двумя методами проводилось с целью внутрилабораторного сравнения.

Обсуждены особенности определения содержаний Rb, Sr, Y, Zr и Nb в исследуемых образцах с использованием сканирующего рентгеновского спектрометра VRA-30, а также Co, Cr, V, Ba, La, Ce, Zn, Ni, Pb – с применением рентгеновского спектрометра S4 PIONEER. Для каждой группы определяемых элементов выбирались оптимальные параметры и условия измерения аналитических линий. Для выполнения ИСП МС анализа использовались методики сплавления с метаборатом лития и открытого кислотного разложения образцов [3]. Выбор способа разложения обусловлен предполагаемым химическим и минералогическим составом исследуемых материалов.

Проведено сравнение содержаний определяемых элементов, полученных методами ИСП МС и РФА, с принятыми значениями содержаний элементов в образцах 4-х раундов Программы GeoPT. В работе исследованы основные возможные причины значимого систематического источника погрешности этих методов. Сопоставление данных, полученных методами РФА и ИСП МС при определении содержаний Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce в монгольских образцах позволило сделать вывод о возможности совместного использования этих методов для анализа геологических образцов различного состава. При анализе редкометальных руд с высоким содержанием рассеянных элементов необходимо использовать СО, близкие по элементному составу к матрице исследуемых объектов.

Литература

1. Thompson M. GeoPT™. Protocol for the operation of Proficiency testing scheme // International Association of Geoanalysts, 2002. 12 p.

2. Ревенко А.Г., Худоногова Е.В. Рентгенофлуоресцентное определение содержаний основных и следовых элементов в различных типах горных пород, почв и отложений с использованием спектрометра S4 Pioneer // Укр. Хим. Журн. 2005. Т. 71. № 9-10, С. 39-45.

3. Panteeva S.V., Gladkochoub D.P., Donskaya T.V., Markova V.V., Sandimirova G.P. Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion // "Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy", 2003, V. 58, No 2, p. 341-350.

AbsN_9

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ DART: МЕТОД СВЕРХБЫСТРОГО ОБНАРУЖЕНИЯ ДЕЙСТВУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ

Чернецова Е.С., Хомяков Ю.Ю., Бочков П.О., Овчаров М.В., Абрамович Р.А.

Центр коллективного пользования (научно-образовательный центр) Российского университета дружбы народов, Москва, chern_es@mail.ru

Наиболее распространенным типом фальсифицированных лекарственных препаратов являются препараты, не содержащие действующего вещества. Для быстрого скрининга таблетированных лекарственных препаратов на фальсификаты чаще всего используют ИК-спектроскопию, при этом получаемые спектры весьма сложны, состоят из большого числа полос, в связи с чем для каждой таблетки требуется производить сравнение зарегистрированного ИК-спектра и спектра из соответствующего атласа или базы данных.

Недавно появившийся метод - масс-спектрометрия DART - тоже не требует пробоподготовки, но при этом образующиеся спектры весьма просты и состоят преимущественно из ионов $[M+H]^+$. Поэтому интерпретация спектров в случае использования масс-спектрометрии DART намного проще, чем при использовании ИК-спектроскопии.

Нами были проведены первые в нашей стране исследования в области быстрого контроля качества лекарственных препаратов путем сверхбыстрой идентификации действующего вещества методом масс-спектрометрии DART, в результате которых на примере ряда препаратов была показана возможность быстрого анализа этих препаратов и идентификации действующего вещества в них без какого-либо сопоставления с базами данных или атласами спектров.

Мы предлагаем новый подход к скринингу лекарственных препаратов на фальсификаты, основанный на использовании масс-спектрометрии DART. Достоинством этого подхода являются предельно малые временные затраты не только на регистрацию спектров, но и на последующую обработку данных. Длительность одного анализа составляет несколько секунд. О наличии искомых компонентов лекарственного препарата можно судить, не используя какую-либо дополнительную информацию, кроме знания о молекулярной массе действующего вещества, и не обращаясь к базам данных или атласам спектров. К относительным недостаткам метода можно отнести отсутствие возможности его использования в полевых условиях, а также сравнительно высокую стоимость оборудования и в связи с этим малую его распространенность, особенно на территории РФ.

Центр коллективного пользования (научно-образовательный центр) Российского университета дружбы народов выражает сердечную признательность руководству и специалистам компаний Tokyo Boeki Ltd. и JEOL за поддержку при проведении исследований в области масс-спектрометрии DART.

AbsN_300

АНАЛИЗ СТАНДАРТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ СПЕКТРОМЕТРИИ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ И СПЕКТРОМЕТРИИ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ/МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Д.М. Чернышев[1,2], И.С. Фролов[1,2], А.С. Фролов[1,2], М.С. Муханов[1], Алексей А. Сысоев[1,2]

1Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
m.mukhanov@gmail.com
[2]ООО «Лаборатория инновационных аналитических технологий», Москва,

Метод спектрометрии ионной подвижности основан на разделении ионов по подвижности при атмосферном давлении в электрических полях. Современные промышленные спектрометры ионной подвижности обеспечивают разрешающую способность в диапазоне 20-60. В качестве прибора для предварительной сепарации спектрометры ионной подвижности позволяют разделять изомеры. При увеличении разрешающей способности до 100, актуальным

представляется соединение спектрометра ионной подвижности с масс-спектрометром. Поскольку метод спектрометрии ионной подвижности позволяет существенно более быстрое, по сравнению с хроматографией, разделение смесей, наиболее привлекательным представляется соединение спектрометрии ионной подвижности с времяпролетной масс-спектрометрией.

В настоящем докладе представляются результаты анализа стандартных соединений, используя спектрометрию ионной подвижности высокого разрешения и спектрометрию ионной подвижности / масс-спектрометрию. Спектрометр ионной подвижности высокого разрешения [1,2], был соединен с квадрупольно-времяпролетным масс-спектрометром Qstar Elite (Sciex Applied Biosystems, Канада). Для исследования были выбраны тетраэтиламмониум йодид, тетрапентиламмониум йодид, тетраоктиламмониум бромид, 2,6-дитетрабутилпиридин.

Газовые пробы готовились распылением аналита и его двукратным делением в потоке высокочистого азота. Жидкие пробы готовились из раствора аналита в метаноле делением в ацетонитриле. Ионизация газовых проб осуществлялась источником ионов с коронным разрядом. Для ионизации жидких проб использовалось электрораспыление.

Продемонстрирована разрешающая способность спектрометра ионной подвижности на уровне 100 по подвижности как с детектором на основе пластины Фарадея, так и с масс селективным детектированием. Демонстрируется воспроизводимость значений подвижности исследуемых соединений лучше 0.4%.

Литература

1. А.С. Фролов, В.Ю. Теплов, И.С. Фролов, Алексей А. Сысоев, Моделирование разделения ионов в дрейфовом спектрометре ионной подвижности, Вопросы атомной науки и техники, Серия: Техническая физика и автоматизация, 2007, 62, 116-126.
2. Alexey Adamov, Timo Mauriala, Victor Teplov, Jaakko Laakia, Christian Schack Pedersen, Tapio Kotiaho, Alexey A. Sysoev, Characterization of a high resolution drift tube ion mobility spectrometer with a multi-ion source platform, Int. J. Mass Spectrom. 2010 in press.

AbsN_192

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ В БЕЗАЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКАХ

Чибисова М.В., Березкин В.Г.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва,
mvchibisova@yandex.ru

Действующая нормативно-техническая документация не всегда позволяет провести идентификацию красителей. В данной работе рассматривается новый вариант применения метода ТСХ для анализа некоторых синтетических красителей (СК) с предварительным концентрированием методом ТФЭ.

Для извлечения СК использовали концентрирующие патроны «Диапак-Амин» (ЗАО «БиоХимМак», Москва).

Разделение проводили на пластинах «Сорбфил ПТСХ-В-П» (Россия), «Силуфол» (Чехия), «Кизельгель-60» (Германия). В качестве элюента (в зависимости от типа определяемых СК) применяли следующие смеси растворителей: н-пропанол-этилацетат-аммиак-вода (100:30:30:1); изобутанол-этанол–аммиак–вода (10:20:1:10); изопропанол–аммиак (4:1); изопропанол–аммиак–вода (7:2:1); н-бутанол–этанол-аммиак-вода (5:2,5:1:2,5); этанол-н-бутанол–вода (9:2:1); изопропанол–аммиак–вода (7:2:1). Идентификацию СК осуществляли визуально на основании величин R_f и цвета выявленных окрашенных зон. Количественную обработку проводили на денситометре «Сорбфил» (ООО «Имид», г. Краснодар). Идентификацию и количественное определение СК подтверждали, используя методы УФ- и ИК-спектроскопии (спектрофотометр “Lambda 14P” (“PerkinElmer”, США) и ИК-Фурье спектрометр 1760X (“PerkinElmer”, США). Объектами исследования являлись товарные и экспертные образцы СК отечественного и импортного производства Е102, Е104, Е110, Е122, Е123, Е124, Е129, Е131, Е132, Е133, Е142, Е143, Е151;безалкогольные напитки, в том числе соковая продукция.

Применение патронов «Диапак-Амин» позволило сократить время (по сравнению с сорбентом на основе оксида аллюминия), затрачиваемое на десорбцию СК с носителя. Немаловажной является возможность регенерации патронов.

Предлагаемые условия ТСХ разделения СК обладают более высокой селективностью, являются более информативными (по сравнению с подвижными фазами, регламентируемыми ГОСТ) и могут представлять собой альтернативу другим методикам ТСХ-разделения СК при выборе оптимальных условий анализа для решения поставленных задач.

Методы ИК- и УФ-спектроскопии позволяют диагностировать исследуемый объект при отсутствии образца сравнения на основании компьютерных информационно-поисковых систем, спектральных библиотек и справочной информации.

Применение комплекса методов: ТСХ, УФ- и ИК-спектроскопии позволяет идентифицировать СК, определить степень очистки, а также установить источник происхождения.

По нашему мнению, развитие исследований в области идентификации красителей, используемых в пищевой промышленности, будет способствовать решению задач, направленных на установление соответствия продукции рецептурам, требованиям безопасности, а также возможности применения единых принципов и подходов к подобным исследованиям.

AbsN_58

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИОКСИНОВ И ДИОКСИНОПОДОБНЫХ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ В СООТВЕТСТВИИ С НОРМАТИВАМИ ЕВРОПЕЙСКОГО СООБЩЕСТВА

Чмиль В.Д., Выдрин Д.Ю, Швец М.В., Крук В.И.

ГП «Институт экогигиены и токсикологии им. Л.И.Медведя», г.Киев,
cvd@medved.kiev.ua

Одним из основных направлений Международной программы по химической безопасности. которая является совместным предприятием Программы ООН по окружающей среде (ЮНЕП), Международной организации труда (МОТ) и Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), является обеспечение химической безопасности продовольствия. Химическая безопасность сельскохозяйственного и продовольственного сырья и пищевых продуктов является одним из основных факторов, определяющим здоровье населения, в связи с тем, что с пищей в организм человека могут поступать и поступают опасные чужеродные химические вещества – ксенобиотики.

Наибольшую опасность для человека и окружающей среды среди ксенобиотиков представляют химические соединения, которые объединены общим термином – диоксины К диоксинам примыкает группа полихлорированных бифенилов (ПХБ), которые проявляют токсикологические свойства подобныею диоксинам и которые поэтому часто называются диоксиноподобными ПХБ.

Научный Комитет по Питанию Комиссии Европейского Сообщества (ЕС) установил для человека допустимое недельное потребление диоксинов и диоксиноподобных ПХБ с пищевыми продуктами на уровне 14 пг (в токсических эквивалентах (ТЭ) ВОЗ) / кг веса тела. В соответствии с этим Постановлением Комиссии ЕС установлены новые максимально допустимые уровни (МДУ) для диоксинов и диоксиноподобных ПХБ в пищевых продуктах и кормах.

Институт экогигиены и токсикологии им. Л.И. Медведя (ЭКОГИНТОКС) имеет более, чем 25 –ти летний опыт работы в области анализа диоксинов и ПХБ в пищевых продуктах. Диоксиновый центр ЭКОГИНТОКСа аккредитован Европейским органом (SNAS, Словакия) в соответствии с требованиями стандарта ISO/IEC 17025:2005. В докладе рассматривается определение диоксинов и ПХБ в пищевых продуктах и кормах (мясо, рыба, растительные масла, шрот подсолнечника) с использованием оборудования для автоматической экстракции и очистки анализируемых проб.

AbsN_145

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРИСТЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОРИЛПОДАНДОВ КИСЛОТНОГО ТИПА ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ, РАЗДЕЛЕНИЯ И ВЫДЕЛЕНИЯ АКТИНОИДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Чухланцева[1] Е.В.,Усолкин[1]А.Н., Баулин[2]Д.В., Баулин[2,3]В.Е., Цивадзе[2]А.Ю.

[1]*ФГУП «ПО Маяк» 456780 г. Озерск Челябинская область, ekaterina4_82@mail.ru*
[2]*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва*
[3]*Учреждение Российской академии наук Институт физиологически активных веществ РАН, г.Черноголовка*

Ациклические аналоги краун-эфиров (поданды) с фосфорилсодержащими концевыми группами благодаря своей синтетической доступности и высокой комплексообразующей способности являются перспективными соединениями для использования в качестве активных компонентов нанопористых сорбентов.

I

II

III

IV

В настоящей работе на основе фосфорилподандов (I-IV) получены импрегнированые сорбенты. В качестве полимерного носителя использовались нанопористые сополимеры стирола с дивинилбензолом отечественного производства (размер частиц 40-250 мкм, площадью поверхности 800-1000 м²/г). Сорбцию актиноидов изучали методом экстракционной хроматографии из азотнокислых растворов, снимая фронтальные и элютивные кривые. Определены условия сорбции и десорбции U(VI), Th(IV), Np(IV) и Pu (III). По фронтальным выходным кривым рассчитаны динамические коэффициенты распределения актиноидов (D_w) и практически осуществлено количественное разделение и определение Pu (III) и Np(IV). Предложена методика анализа содержания примеси Th(IV) в ^{238}Pu, используемом в космических изотопных источниках тока. Совокупность полученных данных свидетельствуют об эффективности синтезированных сорбентов для селективного разделения U(VI), Th(IV), Np(IV) и Pu (III) из азотнокислых растворов. По своим сорбционным и стоимостным характеристикам разработанные сорбенты могут конкурировать с зарубежными аналогами, например продукцией Eichrom Technologies, Inc.

AbsN_146

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРИСТЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ МОНОДЕНТАТНЫХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (ФОС) ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ МАКРОКОЛИЧЕСТВ УРАНА ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Чухланцева[1] Е.В.,Усолкин[1]А.Н., Баулин[2,3]В.Е., Неудачина[4] Л.К., Цивадзе[2] А.Ю.

[1]*ФГУП «ПО Маяк» 456780 г. Озерск Челябинская область, ekaterina4_82@mail.ru*

[2]*Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва*

[3]*Учреждение Российской академии наук Институт физиологически активных веществ РАН, 142432 г.Черноголовка*

[4]*Уральский государственный университет им. Горького, г. Екатеринбург*

В настоящее время, одним из главных направлений исследований в области сорбционного разделения и концентрирования актиноидов является создание эффективных и селективных сорбентов для решения ряда практических аналитических задач. Такие сорбенты изготовляются путем нанесения эффективных комплексообразующих соединений на нанопористые полимерные носители. Целью настоящей работы явилось изучение возможности использования сорбентов на основе монодентатных фосфорорганических соединений трибутилфосфата (ТБФ), диизооктилметилфосфоната (ДиОМФ), триоктилфосфиноксида (ТОФО) и их смесей для отделения макроколичеств урана при анализе различных примесей в урановых материалах.

ТБФ

ДиОМФ

ТОФО

В качестве носителя использовался гидрофобный сферический полистирол, сшитый дивинилбензолом. Сорбцию урана изучали методом экстракционной хроматографии, получая фронтальные и элютивные кривые из азотнокислых растворов. По фронтальным выходным кривых рассчитывали динамические коэффициенты распределения урана и сопутствующих элементов (D_w). Получены данные по динамической сорбции U, Th, Zr, V и Fe(III) сорбентами, содержащими чистые ТБФ, ДиОМФ, и смеси ТБФ и ТОФО и ДиОМФ и ТОФО. Исследована зависимость D_w от концентрации азотной кислоты, от молярного соотношения компонентов в смесях ФОС и от массовой доли ФОС в сорбенте. Определены динамические емкости по U этих сорбентов. Установлены оптимальные параметры полного отделения U от Th, Zr, V и Fe(III). Совокупность полученных данных свидетельствуют об эффективности изученных сорбентов для отделения макроколичеств U из азотнокислых растворов при анализе примесей в урановых материалах. При этом наиболее эффективным является сорбент на основе смеси, содержащей эквимолярные количества ДиОМФ и ТОФО.

AbsN_132

ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АММИАКА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Шапошник А.В., Корчагина С.Н., Мешкова Н.Л., Сергиенко А.И., Аминов О.М., Назаренко И.Н.

Воронежский государственный аграрный университет, a.v.shaposhnik@gmail.com

Производство аммиака в России составляет миллионы тонн в год. Аммиак токсичен, его запах ощущается при концентрации 37 мг/м^3, в то время как ПДК в воздухе рабочей зоны производственного помещения составляет всего 20 мг/м³. Для контроля содержания аммиака в воздухе используют различные виды химических сенсоров. Электрохимические сенсоры имеют достаточно большую чувствительность, но ограниченный ресурс работы. Высокую чувствительность имеют сенсоры на электропроводящих полимерах, например, на полианилине, однако стабильность их работы невысока. Чувствительность металлоксидных полупроводниковых сенсоров по отношению к аммиаку и его производным не слишком высока, что может быть связано с протеканием на газочувствительном элементе реакций каталитического окисления аммиака до оксидов азота (окислительная активность образовавшихся оксидов азота в этом случае может нейтрализовать восстановительную активность аммиака).

Сенсоры на кварцевых пьезорезонаторах могут быть эффективно использованы для определения как аммиака, так и его производных (например, гидразина, несимметричного диметилгидразина). Это связано с возможностью взаимодействия аналита с газочувствительным элементом по кислотно-основному механизму. Например, получили известность пьезокварцевые сенсоры, в которых используются аскорбиновая кислота или пиридоксина гидрохлорид. Общим недостатком сенсоров на кварцевых пьезорезонаторах является их низкая стабильность, разрушение газочувствительного слоя, вызванное колебаниями кварца высокой частоты. На рисунке показана зависимость чувствительности такого сенсора от времени его работы. Кривая 1 показывает значительное снижение отклика сенсора на основе пиридоксина гидрохлорида. Это связано с низкой молекулярной массой сорбента и с соответствующей невысокой адгезией. Такую же нестабильность показывает сенсор на основе аскорбиновой кислоты (кривая 3).

Рис.1 *Зависимость чувствительности сенсора на кварцевых пьезорезонаторах от времени его работы.*

Стабильность сенсора можно значительно повысить при использовании высокомолекулярных сорбентов. Главной проблемой в этом случае является подбор веществ, сочетающих значительную молекулярную массу и большое количество функциональных групп, способных к селективной хемосорбции аммиака. В данной работе в качестве материала газочувствительного слоя был использован пектин - природное высоко-молекулярное соединение, содержащее большое количество карбоксильных групп. Полученный сенсор

обладает высокой стабильностью работы (кривая 2), хорошей селективностью к аммиаку и достаточно высокой чувствительностью.

AbsN_131

ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НЕИНВАЗИВНОЙ ДИАГНОСТИКИ ДИАБЕТА

Шапошник А.В., Рябцев С.В., Звягин А.А., Шапошник Д.А., Васильев А.А., Павелко Р.Г.

Воронежский государственный аграрный университет, a.v.shaposhnik@gmail.com

Кетоз (избыточное содержание в организме «кетоновых тел») является опасным осложнением сахарного диабета, требующим специальных методов лечения. Анализ выдыхаемого воздуха способен дать информацию о концентрации ацетона и других «кетоновых тел» в организме и тем самым осуществить экспрессную неинвазивную диагностику кетоза.

Большинство химических сенсоров имеет предел обнаружения при определении ацетона 10-100 ppm, а концентрация ацетона в выдохе больных составляет всего 0.5 – 15 ppm. Таким образом, возникла проблема создания высокочувствительного химического сенсора с пределом обнаружения по ацетону менее 1 ppm.

Газочувствительные слои металлоксидных газовых сенсоров можно изготовить по золь-гель технологии, включающей получение нанопорошка диоксида олова, добавление к нему катализаторов и наполнителей, а также последующее спекание на поверхности специальной диэлектрической подложки. Для повышения сорбционной активности газочувствительного слоя была значительно усовершенствована методика получения порошка, в результате чего размер зерен диоксида олова удалось снизить до 1 нм (ранее размер зерен составлял 5-20 нм).

Другим способом повышения чувствительности является переход к нестационарным температурным режимам. Импульсное нагревание и резкое охлаждение сенсора позволяют в некоторые моменты времени совместить высокую каталитическую активность газочувствительного слоя со значительной адсорбцией аналита и тем самым увеличить отклик.

С другой стороны, нестационарный температурный режим позволяет выявить индивидуальные особенности детектируемого газа. Эти особенности могут определяться кинетикой его адсорбции, кинетикой химического взаимодействия газа с находящимся на поверхности сенсора кислородом, а также кинетикой десорбции газа или продуктов его взаимодействия с кислородом. Таким образом, проявляется возможность не только количественного, но и качественного определения аналита.

Рис.1 *Зависимость отклика сенсора от концентрации ацетона.*

На Рисунке 1 показана зависимость отклика сенсора от концентрации ацетона. Кривая 1 – сенсор SnO_2 (3% Pd), импульсный режим; кривая 2 – сенсор SnO_2 (3% Pd, 1 % Pt); импульсный режим, кривая 3 – сенсор SnO_2 (3 % Sb, 2 % La); импульсный режим, кривая 4 - сенсор SnO_2 (3% Pd), стационарный режим. Как следует из рисунка, переход к импульсному температурному режиму позволяет повысить чувствительность почти на порядок.

AbsN_54

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В.А. Шапошник

Воронежский государственный университет. sh@sh.vrn.ru

Электродиализ с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами позволяет разделять смеси веществ в растворах и концентрировать электролиты. Особенно эффективным является разделение молекулярных растворов и растворов электролитов, так как градиент электрического потенциала не оказывает непосредственного влияния на транспорт молекул через ионоселективные мембраны. Рис.1 (кривая 1) показывает зависимость фактора разделения S_F, представляющего собой отношение концентраций компонента 1 и 2 в приемной секции к их отношению в исходной секции электродиализатора, от плотности тока. Кривая 2 показывает фактор разделения хлорида натрия и биполярных ионов глицина [1]. Подбор оптимальных параметров электродиализа с межмембранной засыпкой смешанным слоем гранулированных ионообменников позволил нам впервые получить ультрачистую воду с удельным электросопротивлением 18 МОм см (18°C), что особенно важно для ее использования в качестве первичного стандарта и в прецизионных производствах [2].

Тривиальные способы разделения ионов электромиграцией через мембраны не приводят к высокой эффективности. Фактор разделения ионов кальция и натрия имеет величину 1.26, а после модификации поверхности катионообменной мембраны гексадецилпиридином 2.7. Нами предлагается метод разделения (рис.1, кривая 3), позволяющий полностью разделять ионы кальция и магния применением комплексообразования ионов кальция с ЭДТА, мигрирующих к аноду через анионообменную мембрану, в то время как катионы натрия мигрируют в противоположном направлении к катоду через катионообменную мембрану. В докладе будут рассмотрены методы разделения электролитов, высших спиртов, аминокислот, солей слабых кислот, использующие нелинейные эффекты – сопряженный транспорт и барьерный эффект.

Рис.1 *Зависимость фактора разделения при электродиализе растворов хлорида натрия и глюкозы (1), хлорида натрия и глицина (2), кальция и натрия (3) от плотности тока.*

Литература

1. Eliseeva T.V., Shaposhnik V.A., Luschik I.G. // Desalination. 2002. V. 149. P. 405.
2. Шапошник В.А., Решетникова А.К., Золотарева Р.И., Дробышева И.В., Исаев Н.И. //Ж. прикл. химии. 1973. Т. 46. № 12. С. 2659.

AbsN_104

МЕТОДЫ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ, АТОМНОЙ-АБСОРБЦИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЫ В ИССЛЕДОВАНИИ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Шацкая[1] С.С., Карпова Е.В.[2]
[1]*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,*
[2]*Институт органической химии СО РАН.Новосибирск, shatskaya@solid.nsc.ru*

Исследование археологических образцов (предметы быта, украшения, упряжи коней и т.д.) связаны с определёнными трудностями. Долгое время нахождения под землёй приводит к изменению состава на поверхности образцов и т.д.

Для изучения состава находок были использованы качественные и количественные методы рентгено-флуоресцентного микроанализа (TM-1000), многоэлементного масс-спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой (Agilent 7500 a). Определение основного состава проводилось методом атомной абсорбции (Varian-280 FS).

Для анализа предоставленных образцов специально разработаны методики пробоподготовки, обеспечивающие полное разложение образцов для последующих определений с достаточной точностью.

Метод сканирующей электронной микроскопии с возможностью многоэлементного анализа в точке позволил определить основные элементы покрытий в точке поверхности и определить тип сплавов.

Для выявления примесных элементов применяли ИСП-МС. Пробоподготовка проводилась, как для метода ААС после соответствующих разбавлений деионизованной водой с установки Direct Q 3.

Методами ААС и ИСП-МС определили металлы протрав в тканях археологических образцов (Cu,Sn,Fe,Al).

В диапазонах концентраций, которые достоверно определяются различными методами получено хорошее соответствие в пределах 10% относительных, что является подтверждением правильности результатов анализа.

Методы многоэлементного анализа позволили определить типы сплавов, способы нанесения покрытий, наличие ртути, мышьяка и других элементов, которые обычными доступными методами определяются с трудом и требуют трудоёмких способов концентрирования и разделения.

Метод ИСП-МС в варианте полуколичественного анализа с использованием калибровочного раствора 10 ppb li,Co,Y,Tl,Ce в 2 % HNO_3 применительно к археологическим образцам дал возможность не только получить весь спектр элементов, присутствующих в пробах, но и оценить количественно их состав с точность до 10% относительных, если общий солевой фон раствора подаваемого в распылительную камеру не превышал 0.1 г/л.

Работа выполнена при поддержке междисциплинарного проекта СО РАН № 24 , 2009-2011гг.

AbsN_180

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ ПРИСУТСТВИЯ КИСЛОРОДА В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКАХ Ta, Re И Mo

Шибаев С.С., Шибаева Т.В., Григорович К.В.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва,
shibaev@imet.ac.ru

В современной науке и технике все большее количество исследований и разработок наблюдается в наноиндустрии. Продолжается поиск новых областей применения наноматериалов и произведенных их них изделий. При этом, множество работ ведется по методам контроля качества нанопорошков, их чистоте и возможности использования в различных средах.

Из-за большой удельной поверхности нанопорошки металлов обладают высокой реакционной способностью. Поэтому такая примесь, как кислород, является неизбежной при производстве и хранении наноматериалов.

Анализ как общего содержания кислорода, так и различных форм его присутствия в наноразмерных порошках представляет большой интерес. Знание о формах нахождения кислорода в объеме частиц порошка и на их поверхности необходимо для контроля качества материала и оптимизации технологических процессов их производства. Содержание кислорода может служить индикатором загрязнения продукта частичками другого материала по ходу технологии или указывать на завершение процесса трансформации (например, оксида в металл).

В результате проведенных исследований была разработана методика определения форм присутствия кислорода в наноразмерных порошках методом восстановительного плавления в потоке инертного газа. Методика позволила определить содержание кислорода в нанопорошках Ta, Mo и Re: 1) в форме оксидов, 2) в форме воды, 3) хемосорбированный кислород. Правильность идентификации форм присутствия кислорода в исследуемых материалах подтверждена методами термоэкстракции и рентгенофазового анализа.

В работе получено, что кислород в нанопорошке тантала находится преимущественно в форме Ta_2O_5, в порошке Mo – MoO_2, в порошке Re – ReO_2.

Показано, что содержание кислорода в форме H_2O в наноразмерных порошках может достигать 50 % от общего содержания кислорода.

При помощи разработанной методики показано, что в нанопорошке Ta содержится 1,81 % масс. кислорода в форме Ta_2O_5; 0,10 % масс. – в форме воды; 0,04 % масс. – хемосорбированный кислород. В нанопорошке Mo: 1,07 % масс. кислорода – в форме MoO_2; 0,14 % масс. – в форме воды; 0,02 % масс. – хемосорбированный кислород. В наноразмерном порошке Re: 0,31 % масс. – в форме ReO_2; 0,31 % масс. – в форме воды; 0,05 % масс. – хемосорбированный кислород.

Разработанная методика может быть использована для контроля качества и при отладке технологии производства наноразмерных порошков.

AbsN_181

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА КАРБОНАТНЫХ ГРУПП В ПОРОШКОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ БИОМАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ ТЕРМОЭКСТРАКЦИИ В НЕСУЩЕМ ГАЗЕ

Шибаева Т.В., Григорович К.В., Гольдберг М.А., Смирнов В.В.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва,
t.shibaeva@gmail.com

Новыми перспективными материалами для использования в медицине, является бифазная керамика на основе системы гидроксиапатит-карбонат кальция (ГА-КК). Данные о распределении карбонатных групп между карбонатом кальция (КК) и карбонатгидроксиапатитом (КГА), получаемыми в процессе синтеза порошков, необходимы для моделирования процессов биорезорбции имплантатов различных размеров у людей разного возраста и состояния здоровья. В настоящей работе разработан метод термоэкстракции для определения содержания CO_3^{2-}-групп в различных компонентах порошков композиционных материалов системы гидроксиапатит-карбонат кальция на анализаторе углерода и влаги RC-412 фирмы Leco в окислительной и нейтральной (азот) атмосфере. Определена массовая доля общего углерода методом окислительного плавления на CS-400 Leco для контроля содержания CO_3^{2-}-групп после синтеза порошков. Получено, что соединения КК и КГА при термоэкстракционном анализе начинают диссоциировать при 600 и 800 ^{o}C соответственно. Правильность идентификации соединений, содержащих карбонатные группы, подтверждена при помощи рентгенофазового анализа. При помощи термоэкстракционного анализа в нейтральной атмосфере показано, что при нагреве из порошков композиционного материала выделяется только диоксид углерода.

AbsN_308

СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ КАК МАТЕРИАЛЫ МЕМБРАН ИСЭ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Штин С.А., Подкорытов А.Л., Якимов Е.В., Гончаревич А.В., Хусаенова А.Р., Токарева О.С., Полуянова М.А.

Уральский государственный университет им А.М. Горького, г. Екатеринбург,
Sergey.Shtin@usu.ru

Развитие современной промышленности влечет за собой увеличение количества загрязнений окружающей среды. Тяжелые металлы, в частности, медь, никель, цинк, свинец, кадмий содержатся в сточных водах и выбросах промпредприятий. Свинец и кадмий входят в «грязную» тройку металлов. Контроль содержания тяжелых металлов в природных и технологических объектах – одна из важных задач современной аналитической химии. Необходимы точные, чувствительные и экспрессные методы анализы, одним из которых является ионометрия.

В работе исследована возможность применения новых материалов для изготовления мембран ионоселективных электродов. Исследован широкий спектр индивидуальных и смешанных ниобатов двухвалентных металлов.

Для определения никеля сконструированы пленочные электроды на основе $NiNb_2O_6$, $Ni_4Nb_2O_9$, $Sr_{2-x}Ni_xNb_{10}O_{27}$, $Sr_{6-x}Nb_2O_{11}$, $Pb_3NiNb_2O_9$. При определении меди в качестве материала мембран ИСЭ использованы смешанные ниобаты составов $Sr_{2-x}Cu_xNb_2O_7$ и $Sr_{4-x}Cu_xNb_2O_9$. Для определения свинца сконструированы электроды с мембранами на основе $Pb_{3-x}Ba_xNb_2O_8$, $Pb_{3-x}Ca_xNb_4O_{13}$, $Pb_{2-x}Ca_xNb_2O_7$, $Pb_{2-x}Sr_xNb_2O_7$, а для анализа Zn-содержащих растворов использовали электроды на основе $Pb_3ZnNb_2O_9$, $Sr_{2-x}Zn_xNb_2O_7$, $ZnNb_2O_6$ и $Zn_3Nb_2O_8$. Для определения кадмия в качестве мембран ИСЭ использовались смешанные ниобаты стронция-кадмия $Sr_{2-x}Cd_xNb_2O_7$ и индивидуальные соединения $CdNb_2O_6$ и $Cd_2Nb_2O_7$.

Все материалы синтезированы по стандартной керамической технологии. Ниобаты никеля и кадмия, кроме того, получены растворным (оксалатным) методом.

На основе всех однофазных образцов сконструированы и исследованы пленочные ИСЭ с твердым контактом с использованием различных полимерных матриц: полистирола (ПС), поливинилхлорида (ПВХ), полиметилметакрилата (ПММА) и диацетата целлюлозы (ДАЦ).

Результаты исследований показали, что ниобаты могут быть использованы в качестве материалов мембран ИСЭ. Область линейности основной электродной функции (ОЭФ) сконструированных электродов в некоторых случаях достигает пяти порядков (10^{-1} - 10^{-6} моль/л). Однако, крутизна ОЭФ не всегда совпадает с теоретической. Рабочая область pH электродов изменяется в пределах от 2 до 6, и в большинстве случаев оптимальным для определения тяжелых металлов является pH=3–4,5. Время отклика электродов колеблется от десятков секунд до 10-20 минут.

Для Pb-СЭ на основе ниобатов состава $Pb_{2.9}Ba_{0.1}Nb_2O_8$ и $Pb_{2.8}Ba_{0.2}Nb_2O_8$ установлено влияние обработки электродноактивного вещества в 0,1 н HNO_3 на некоторые характеристики исследуемых электродов. С увеличением продолжительности обработки кислотой время отклика ИСЭ уменьшается до нескольких секунд, а также наблюдается расширение области линейности ОЭФ на 1-2 порядка.

Некоторые ИСЭ обладают высокой селективностью к сопутствующим в природных объектах ионам.

Получены положительные результаты апробации новых ИСЭ в методе потенциометрического титрования.

AbsN_378

ИНТЕГРИРОВАНИЕ ТЕРМИНОВ ОБЩЕГО РАЗДЕЛА АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ОФИЦИАЛЬНЫХ ДОКУМЕНТОВ В ЭЛЕКТРОННЫЙ ГЛОССАРИЙ

Широкова В.И., Колотов В.П., Киселева И.Н.*, Аленина М.В., Садовников А.А.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, г.Москва,
kolotov@geokhi.ru
**Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, г. Москва*

Работы по созданию онтологий в различных предметных областях направлены на обеспечение развития семантического Интернета и использовании принципов поиска информации, основанных на значении слов (терминов). Такие онтологии обычно связаны со структурированным представлением информации (в частности с использованием языка XML). Не так давно ИЮПАК инициировал проекты по применению ряда подобных новых информационных технологий для представления данных в ряде областей химии. Однако по аналитической химии похожих инициатив пока не наблюдается. Необходимость создания предметной онтологии по аналитической химии связана не только с обеспечением семантического Интернета, но и из-за необходимости гармонизации терминологии по аналитической химии.

В качестве первого шага на пути создания онтологии разработана база данных ключевых понятий по общим вопросам аналитической химии в виде многоязычного глоссария. Так как методы аналитической химии используются для сертификации промышленных материалов, продуктов питания, контроля состояния окружающей среды и т.д., то описание используемых для этого аналитических процедур, представление результатов анализа и, конечно, терминология строго регламентируются уполномоченными органами, как национальными (ГОСТ), так и международными (ISO, IUPAC и др.). В качестве первичных источников терминов, прошедших высококачественную профессиональную экспертизу служат утвержденные соответствующими официальными органами документы, в том числе и глоссарии терминов. Как правило, такие глоссарии содержат как термины, так и их синонимы (в ряде случаев антонимы), комментарии и, обязательно, дефиниции соответствующих понятий. Для наполнения базы данных мы использовали официальные источники терминологии по общим вопросам и метрологии аналитической химии [1-7].

Следует отметить, что несмотря на значительные усилия по разработке непротиворечивой системы терминологии существует множество разночтений в трактовке понятий и их терминологического обеспечения, разработанного различными организациями. Отчасти это объясняется и тем, что многие методы аналитической химии возникли на стыке с другими науками. Это привело к взаимовлиянию терминов и появлению терминов-синонимов, которые имеют разный смысл в зависимости от области аналитической химии. Данное замечание относится как к англоязычной, так и русскоязычной терминологии. В этой связи сведение всей официальной терминологии по аналитической химии в единый структурированный электронный источник (что является одной из задач этой работы) обеспечивает удобное и мощное средство для ее анализа и, в том числе, для гармонизации терминологии в целом.

При составлении системы терминологии необходим учет многообразия языковых (грамматических) форм в представлении терминов. Например:

measurement uncertainty ≡uncertainty of measurement,

неопределенность результата анализа ≡ неопределенность измерений…

Анализ русскоязычных источников терминологии показал необходимость адаптации базы данных для учета грамматических особенностей русского языка (наличие склонения существительных и прилагательных, спрягаемость глаголов, влияние рода на словоформы и т.д.).

Естественно, что для обеспечения информационно-поисковых задач по аналитической химии как в русском, так и международном Интернете глоссарий должен быть многоязычным (на текущем этапе поддерживается русский и английский языки).

В качестве физической СУБД использован сервер MS SQL 2005. Разработана структура реляционной базы данных (БД), проведено ее наполнение и выполнено ранжирование. База данных состоит из нескольких основных таблиц, поля которых, как правило, связаны между собой отношениями «один-ко-многим» и подразумевают обеспечение целостности данных путем каскадного удаления/обновления. Структура базы данных такова, что глоссарий может быть сколь угодно многоязычным, что позволяет этой разработке быть потенциально востребованной и на международном уровне. Центральной таблицей базы данных является таблица ConceptList (список понятий). Эта таблица содержит список понятий аналитической химии. Возникает вопрос: как записать понятие в базу данных? Ведь понятие - это некая абстракция, смысл которой (семантика) передается в виде определенных слов и их сочетаний на конкретном языке. Например, «погрешность измерения», «погрешность»., «error», «error of measurement», «measurement error» и т.д. - это все словесные представления одного и того же понятия с помощью терминов, по сути являющихся синонимами. В итоге было решено представлять каждое понятия в базе данных в виде уникального числового кода - который может быть представлен той или иной дефиницией понятия и соответствующей группой семантически близких терминов.

Наибольшую сложность при составлении такого электронного глоссария представила работа по интеграции различных официальных источников в общую непротиворечивую систему. При этом одни и те же понятия, но представленные различающимися дефинициями, должны быть четко идентифицированы, а близкие понятия должны быть помечены в виде так называемой «симметричной ассоциации». Эта работа может быть выполнена только специалистами-аналитиками, глубоко понимающими предмет. Это еще раз подтверждает тезис, что грамотные глоссарии или предметные онтологии могут быть составлены только с участием специалистов в предметной области. В какой-то мере это и объясняет недостаточно быстрое появление новых предметных онтологий.

Итак, абстрактные понятия представлены кодом в поле IdConcept, а поле комментария позволяет дать наиболее частотное (или удобное) их словесное обозначение. Термины и их лингвистические формы (на любом языке), соответствующие какому-то понятию, записаны в связанных записях таблицы TerminList. В Табл.1 представлен фрагмент этой таблицы БД со всеми вхождениями слов-синонимов, относящихся к термину «прецизионность». Также приведены источники, из которых заимствованы термины. Одно и то же число в поле IdConcept означает семантическую идентичность терминов.

Таблица 1. Фрагмент таблицы БД TerminList.

TerminList				
IdTerm	IdConcept	Termin	TermStatus	Src
84	45	measurement precision	0	JCGM/WG 2007 (Eng)
85	45	precision	1	JCGM/WG 2007 (Eng)
86	45	measurement accuracy	10	JCGM/WG 2007 (Eng)
317	45	precision	0	IUPAC 1994 (Eng)
318	45	accuracy	2	IUPAC 1994 (Eng)
356	45	воспроизводимость	0	ИЮПАК 1994
357	45	правильность	2	ИЮПАК 1994
451	45	precision	0	IUPAC 1997 (Web Edition2000)
546	45	precision	0	ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002
547	45	прецизионность	0	ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002
601	45	precision	0	ИЮПАК 1994

Таблица БД ConceptDefinition содержит определения (дефиниции) того или иного понятия (на языке источника). Количество дефиниций определяется количеством источников данных.

Выделены следующие особенности терминов (в Табл.2 представлен фрагмент таблицы БД TermStatus): основной термин (предпочтительный для данного понятия); его полноценный синоним; синоним употребляемый, но устаревающий и/или не совсем точный (рекомендуется избегать использования); синоним, не вошедший в нормативные документы, но, тем не менее, используемый на практике; синоним ошибочный или устаревший (следует избегать использования). Такая иерархия терминов обеспечивает возможность поиска даже нечетко выраженной информации, включая оценки ее соответствия запросу с различной степенью приближения.

Таблица 2. Фрагмент таблицы БД TermStatus

TermStatus	
TermStatus	**Comment**
0	Основной термин (preferable)
1	Синоним (рекомендуемый)
2	Синоним (употребляемый, рекомендуется избегать использования)
3	Синоним (не вошедший в нормативные док-ты, но используемый на практике)
10	Ошибочный (не соответсвующий понятию) термин

Таблица 3. Фрагмент таблицы TermList базы данных.

TerminList				
IdTerm	**IdConcept**	**Termin**	**Term Status**	**Src**
52	33	measurand	0	JCGM/WG 2007 (Eng)
53	33	analyte	10	JCGM/WG 2007 (Eng)
237	33	name of a substance	10	JCGM/WG 2007 (Eng)
238	33	name of a compound	10	JCGM/WG 2007 (Eng)
297	33	quantity subject to measurement	2	JCGM/WG 2007 (Eng)
707	33	аналит	0	ГОСТ Р 52361-2005
708	33	analyte	0	ГОСТ Р 52361-2005

Пример фрагмента таблицы БД TermList с указанием статуса одного из терминов приведен в Табл. 3. Из этой таблицы видно, что глоссарий ISO (JCGM/WG 2007 (Eng)) не рекомендует использовать термин «analyte», а российский ГОСТ, наоборот, рекомендует.

Для выявления материнско-дочерних (или родовидовых) отношений между элементами терминологии с целью определения их иерархической структуры разработано программное обеспечение (GlossaryAnalysis), написанное на языке программирования C#. Программа обеспечивает выборку терминов из задаваемого источника терминологии для связывания дефиниции понятий с терминами, которые входят в дефиницию. Другими словами, определяются базовые понятия и производные понятия более высокого уровня.

Анализ иерархии терминов позволяет выявить некоторые невязки и неточности терминологии и дать рекомендации по их устранению (например, необходимость уточнения дефиниций терминов). Здесь имеется в виду, что дефиниции терминов, описывающих понятия более высокого порядка, должны включать базовые термины из глоссария, а не являться произвольным текстом, даже близким по смыслу.

Работа проводится при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N08-03-00893)

Литература

1. IUPAC 1997 (Web Edition2000) - Compendium of Analytical Nomenclature: Definitive rules 1997. Orange Book. 3rd edition. Inczedy, J.; Lengyel, T. and Ure, A.M. Blackwell Science, 1998 [ISBN 0-86542-6155]. On-line version: http://www.iupac.org/publications/analytical_compendium (язык: английский).
2. JCGM/WG 2007 (Eng) - International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms. VIM. 3rd edition. Final 2007-05-18 (язык: английский, французский).
3. ГОСТ Р 8.563-96 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений» - М.: Издательство стандартов (язык: русский).
4. Национальный стандарт Российской Федерации. ГОСТ Р 52361-2005 «Контроль объекта аналитический. Термины и определения». М.: Стандартинформ. 2005 (язык: русский)
5. Государственный стандарт Российской Федерации. ГОСТ Р ИСО 5725.1-5725.6 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений». Часть 1. Основные положения и определения. М.: Издательство стандартов (язык: русский)
6. IUPAC 1994 (Eng), ИЮПАК 1994 - Представление результатов химического анализа. Рекомендации ИЮПАК. 1994 (IUPAC. 1994. V. 66. P. 595). Перевод с англ. // Журнал аналитической химии. 1998. Т. 53. N9. С. 999-1008 (язык: русский)
7. РМГ 61-2003 «Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа» - М., ИПК Издательство стандартов. 2004 (язык: русский).

AbsN_380

МЕТОД ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЙ КУЛОНОМЕТРИИ: АНАЛИЗ СОСТАВЛЯЮЩИХ ПОГРЕШНОСТИ

Широкова В.И., Маркова И.В., Вишнякова А.Г.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, г. Москва,
shirokova@geokhi.ru

Для аттестации вещества по массовой доле основного компонента международными и отечественными стандартами рекомендуются первичные измерительные методы, к которым относится метод кулонометрии. Наибольший интерес для определения основного компонента вещества представляет кулонометрия при контролируемом потенциале (потенциостатическая кулонометрия), позволяющая теоретически проводить определения основного компонента с погрешностью на уровне до 0,001 долей процента.

В настоящее время метод потенциостатической кулонометрии нашел широкое применение лишь в системе учета и контроля ядерных материалов для точного определения содержания актинидов, как за рубежом, так и в нашей стране на всех предприятиях атомной промышленности. ПО «Маяк» является единственным производителем и поставщиком серийных кулонометров по разработкам ГЕОХИ РАН. Метод введен в соответствующие стандарты. Развитие методов учета и контроля ядерных материалов, в том числе и метода кулонометрии, контролирует МАГАТЭ, по его инициативе в ноябре 2009 г. в Вене проведено специальное совещание по развитию метода кулонометрии [1]. Однако, практически все, имеющиеся в настоящее время работы по определению основного компонента этим методом, как правило, характеризуются погрешностью и воспроизводимостью на уровне десятых долей процента, том числе и потенциостатические кулонометрические методики для контроля ядерных материалов (как у нас в стране, так и в США) имеют показатели погрешности на уровне 0,1-0,3%. [2].

В ГЕОХИ РАН разработаны методики определения более 20-ти элементов, включая благородные и цветные металлы в различных объектах, но и эти методики, как правило, характеризуются также погрешностью и воспроизводимостью на уровне десятых долей процента.

На фоне явно растущих потребностей промышленности в определении элементов с высокой точностью (например, благородных металлов) до сих пор нет детального анализа причин занижения экспериментально получаемых показателей точности определения основного компонента от теоретически возможного (с погрешностью на уровне до 0,001 долей процента) и разработка рекомендаций для повышения точности.

Нахождение оптимальных условий, при которых показатели погрешности метода потенциостатической кулонометрии имеют минимальное значение, является важной практической задачей. При многофакторном эксперименте требуется найти такие значения факторов (X_i), при которых отклик системы (погрешность) принимает минимальное или максимальное значение и задача оптимизации сводится к нахождению экстремума функции отклика, при том условии, что сама функция априори неизвестна. На первом этапе планирования эксперимента необходимо выбрать область определения факторов $X_{i.}$, которые называются управляющими (или входными) факторами. Каждый фактор имеет область определения, которая должна быть установлена до проведения эксперимента. Значения X_i называются уровнями управляющего параметра. Комбинация различных факторов и будет характеризовать состояние системы (выходные параметры или параметры состояния). Кроме управляющих факторов X_i существует группа параметров, которые относятся к возмущающим воздействиям. Предполагается, что возмущающие воздействия не поддаются контролю, так как либо являются случайными, либо меняются во времени.

Составлен детальный перечень значимых (управляющих) факторов (источников погрешности метода), влияющих на величину погрешности метода. Определены возмущающие воздействия, не поддающиеся контролю (либо являющиеся случайными, либо меняющимися во времени). Выбор управляющих факторов и возмущающих воздействий на выходные параметры (показатели точности) проводился как из литературных данных так и из априорной

информации. Для решения задачи оптимизации показателей точности выбран «пошаговый» подход, как практически более приемлемый. В этом случае задача оптимизации (нахождение экстремума) может быть решена без полного описания функции отклика во всей области варьирования факторов.

Литература
1. Coulometer Designers&Users Meeting. Vienna International Center (VIC). Vienna, Austria. November 9-13, 2009.
2. Каталог приборов учета и контроля ядерных материалов. Третье издание. 2009. 416 с. Брукхэвенская национальная лаборатория (БНЛ), Департамент энергетики США, Всероссийский НИИ автоматики (ВНИИА), Россия.

AbsN_127

МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ДИАГНОСТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИРУСНЫХ ИНФЕКЦИЙ

Шкинев [1,2] В.М., Ларичев[1] В. Ф., Руднев[2] А.В.
[1]*Государственное учреждение Научно-исследовательский институт вирусологии им. Д.И. Ивановского Российской академии медицинских наук, Москва,*
[2]*Государственное учреждение Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва,* vshkinev@mail.ru

Современная серодиагностика базируется на иммунофлюоресцентном, радиоиммунном методах и иммуноферментном анализе (ИФА) основанных на использовании конъюгатов, меченных антигенов(АГ) или антител(АТ). В качестве метки могут быть применены разнообразные ферменты: пероксидаза хрена, щелочная фосфатаза, бета-галактозидаза и др. При этом АТ или АГ, конъюгированные с ферментом, например пероксидазой, сохраняют и иммунологические свойства и ферментативную активность, которую можно выявить при добавлении субстратного реагента данного фермента. Пероксидазу хрена (ПХ) используют в большинстве коммерческих иммуноферментных тест-системах, что, очевидно, связано с ее доступностью, стабильностью и простотой определения. Конъюгаты с ПХ являются основным компонентом иммуноферментных тест-систем. При наличии в лунке планшета искомого АГ или АТ меченый иммуноглобулин специфически связывается с ним, и этот комплекс выявляется путем добавления хромогена, который изменяет свою окраску при взаимодействии с пероксидазой. Для ковалентной сшивки индикаторного фермента с АТ предложено несколько различных методов. Способ коньюгации, меченных ПХ при перйодатном окислении, предложен в работе (Nakane P.K. Kawaoi A. Peroxidase-labeled antibody. A new method of conjugation. J Histochem Cytochem. 1974 Dec;22(12):1084-91). Суть этого метода заключается в том, что в результате перйодатного окисления в ПХ, образуются альдегидные группы, которые взаимодействуют с аминогруппами АТ (АГ). Продукт реакции стабилизируют восстановлением боргидридом натрия. Затем продукты реакции обычно очищают с помощью диализа или хроматографии и проводится образование конъюгата АТ (АГ) с ПХ, который также очищается хроматографическим методом.

Показано, что метод нано- и ультрафильтрации с использованием соответствующих мембран значительно дешевле и не требует высокой квалификации персонала. Приготовленные данным способом конъюгаты использованы в диагностических наборах, например в ИФА тест-системах, для диагностики заболеваний, вызванных вирусами Западного Нила, Крымской-Конго геморрагической лихорадки, клещевого энцефалита и т.д. Метод также позволяет приготовить конъюгат ПХ и цельновирионного антигена вируса краснухи для использования в ИФА тест-системе для выявления антител класса М к вирусу краснухи (в модификации захвата М антител).

Показано, что возможно предварительно (до использования в ИФА тест-системах) проверять эффективность работы конъюгатов методом капиллярного электрофореза. Выбраны оптимальные условия для проведения капиллярного электрофореза. Впервые получен спектр ПХ и ее конъюгатов с антигеном клещевого энцефалита. Спектр ПХ характеризуется тремя широкими пиками. Показано, что методом мембранной фильтрации можно эффективно очищает исходный препарат ПХ производства фирмы Sigma.

AbsN_62

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ СОСТАВЛЯЮЩИХ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ПРИ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ПЛАТИНУ- И ПАЛЛАДИЙ СОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ

Шнейдер Б.В.[1], Малютина Т.М.[1], Алексеева Т.Ю.[2], Барановская В.Б.[1], Карпов Ю.А.[1]

[1]ОАО «Государственный научно- исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «ГИРЕДМЕТ», г. Москва, analytica@giredmet.ru
[2]ООО «АНСЕРТЭКО», г. Москва

Классический метод гравиметрии остается одним из самых точных методов определения платиновых металлов (ПМ) в так называемых «богатых» продуктах, т.е. продуктах с высоким содержанием ПМ. Однако этот метод обладает и рядом недостатков - длительностью, трудоемкостью, многостадийностью.

Эти недостатки можно минимизировать, применяя различные комбинации гравиметрии с такими инструментальными методами как атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП) и дуговым источником возбуждения (АЭС с ДИВ), а также с рентгенофлуоресцентным анализом (РФА).

В данной работе основное внимание было уделено изучению систематических (положительных и отрицательных) неопределенностей в общем бюджете неопределенности, связанных, с одной стороны, с наличием реакций соосаждения посторонних элементов в аналитическую форму и с другой стороны - с частичной растворимостью осаждаемой формы.

Осаждение платины проводили хлоридом аммония, палладия - диметилглиоксимом.

Для учета отрицательной систематической составляющей неопределенности применен метод АЭС с ИСП с целью определения остаточного содержания платины и палладия в растворе, обусловленного частичной растворимостью осаждаемой формы. На примере определения платины в платино-хлористоводородной кислоте (ПХВК) путем ее осаждения в форме гексахлорплатината аммония обоснован выбор условий осаждения с учетом требований метода АЭС с ИСП к солевому составу раствора (< 5000 мг/л).

Для учета положительной систематической составляющей неопределенности применены метод АЭС С ДИВ и РФА с целью определения группы соосаждаемых распространенных примесей (Cu, Fe, Sn, Pb, Al и др.) и платиновых металлов, загрязняющих выделенные осадки.

Выбраны условия и установлены граничные концентрации определяемых примесей для каждого инструментального метода, при которых комбинированная схема обеспечивает точность, сопоставимую с гравиметрией. Сочетание гравиметрии с инструментальными методами позволило повысить правильность анализа за счет учета систематической составляющей неопределенности. Возникшее при этом некоторое увеличение стандартной неопределенности за счет применения инструментальных методов анализа не играет значительной роли в сравнении с преимуществами, полученными за счет учета систематической неопределенности.

В результате предложенного подхода исключены трудоемкие операции гравиметрического метода (переосаждение, упаривание и др.) при сохранении высокой точности, характерной для гравиметрии.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (ГК 02.740.11.0401, 02.552.11.7067), Совета по грантам Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-4119.2010.3.

AbsN_22

ПРОБЛЕМЫ СТАНДАРАТНЫХ ОБРАЗЦОВ В СВЯЗИ С ТЕХНИЧЕСКИМ РАЗВИТИЕМ АППАРАТУРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ В МЕТАЛЛАХ

С.Б.Шубина, М.Е.Трофимова.

ОАО «УИМ», г. Екатеринбург, uim@ural.ru

Как известно, на поверхности анализируемых проб при любой её обработке в случае последующего контакта с атмосферой образуется адсорбированный слой, в основном содержащий кислород.

Современные приборы фирм LECO, ELTRA и др., основанные на методе восстановительного плавления в инертном газе, позволяют проводить подготовку поверхности (SP-sampl preparation) оптимальным образом - нагрев пробы до температуры ниже температуры плавления и отсутствие контакта с воздушной средой перед анализом.

ГСО ОАО «УИМ», кроме последних, аттестованы с применением тех приборов, которыми предприятия и разработчик располагали в период 1970-2004 гг. и которые действуют до настоящего времени. Эти приборы не позволяют устранить остаточное (после принятой по действующим Государственным стандартам пробоподготовки) содержание поверхностного кислорода, поэтому во всех ГСО ОАО «УИМ» аттестовано общее содержание кислорода $C_{общ}$,, представляющее собой сумму поверхностного $C_{пов}$ и объемного C_v содержаний. С применением приборов, реализующих SP, аттестованное содержание кислорода в ГСО при низких его значениях (<0,0035% масс) не воспроизводится, т.к. получаемый результат соответствует объемному содержанию кислорода. Результат ниже аттестованного примерно на (3-5)•10^{-4}% и зависит от отношения площади поверхности пробы к ее массе и от качества предварительной пробоподготовки. Это различие не превышает допускаемого по Государственным стандартам для стали и меди, но является систематическим, при низких содержаниях кислорода может оказаться значимым.

Во внесенных в Государственный реестр России ГСО LECO также аттестовано общее содержание кислорода, но эти образцы не подлежат перед анализом никакой пробоподготовке, поэтому при их применении не возникает проблем, связанных с поверхностью.

Изучение архивов аттестации ГСО, оценка их стабильности, оценка качества дозаторов (при аттестации ГСО ОАО «УИМ» использована градуировка измерительной части по газовой дозе или смеси) показали, что эти факторы не являются источниками погрешности при воспроизведении аттестованных значений кислорода в ГСО ОАО «УИМ».

Экспериментальную оценку поверхностного и объемного содержаний кислорода в ГСО сталей 790-75 (СГ-4), 875-2005 (СГ-18) и ГСО меди 7973-2001 (МГ-2) выполняли методами SP, масс-спектральным, нейтронно-активационным, ядерно-физическим и классическим методом «многих образцов». Полученное значение C_v в указанных образцах составило для МГ-2 – $0{,}6\cdot10^{-4}$%, для СГ-4 – $26\cdot10^{-4}$%, для СГ-18 – $14\cdot10^{-4}$%.

С учетом изложенного при полном обновлении парка приборов России возникает естественная проблема пересмотра допускаемых содержаний кислорода и переход к технологическим требованиям в виде объемного C_v; то же относится и к аттестации соответствующих стандартных образцов.

Другим существенным источником погрешности при определении низких содержаний кислорода является принятая в настоящее время градуировка по стандартным образцам из-за отсутствия в приборах дозатора (необязательная опция). Очевидно, что правильность анализа обеспечивается градуировкой прибора по газовой смеси с контролем точности по стандартным образцам.

AbsN_215

ИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В ИССЛЕДОВАНИЯХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Щеглова Н.В., Попова Т.В.

Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, ecoanalit@marsu.ru

Большое разнообразие классических и новейших методов аналитической химии эффективно используется для решения широкого круга задач, в том числе и для изучения равновесных процессов с участием комплексных соединений. Водные растворы комплексных соединений являются весьма сложными объектами для исследования, поскольку в таких системах принципиально невозможно существование координационной частицы только одного определенного состава, что связано с конкурирующими процессами сольватации и кислотно-основного взаимодействия. Аналитический сигнал, получаемый при исследовании таких систем, часто является аддитивной характеристикой нескольких компонентов исследуемой системы, что, как правило, не учитывается в существующих методах расчета характеристик соединений и процессов. Поиск новых методов, позволяющих эффективно зарегистрировать и изучить свойства индивидуальных комплексных соединений разного состава при совместном присутствии в поликомпонентном растворе, остается актуальной задачей. Ионная хроматография, удачно сочетающая селективное разделение соединений ионного характера и их чувствительное определение, может не только пополнить список методов исследования равновесных систем, но и успешно конкурировать и эффективно дополнять их, в том числе в условиях, когда другие методы использоваться не могут.

Метод ионной хроматографии с подавлением фонового сигнала элюента и кондуктометрическим детектированием применен для изучения равновесных реакций образования этилендиаминтетраацетных, циклогександиаминтетраацетатных и диэтилентриаминпентаацетатных комплексов некоторых металлов (медь(II), никель(II), кобальт(II), хром(III), марганец(II), ванадий(IV), железо(II, III), ртуть(II), свинец(II), кадмий и цинк) в водных растворах. Использование ионохроматографических систем с разными по составу неподвижными фазами позволило эффективно отделять индивидуальные комплексные ионы от других компонентов раствора. Изучение совокупности ионохроматографических характеристик в разных условиях элюирования сделало возможным идентифицировать состав координационных частиц, образующихся в определенных условиях, установить их заряд, содержание и степень протонирования координационносвязанных лигандов в исследуемых соединениях. Варьированием состава хроматографической пробы определены условия существования индивидуальных комплексных ионов в водных растворах. Полученные ионохроматографические данные использованы в расчете количественных термодинамических и кинетических характеристик реакций комплексообразования и формирующихся в растворах комплексных частиц. Показана хорошая сходимость обработанных предложенным расчетным методом результатов ионохроматографического эксперимента с потенциометрическими и спектрофотометрическими исследованиями указанных систем и литературными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию (Темплан НИР ГОУВПО “МарГУ” на 2010-2012 гг.)

Литература

1. Щеглова Н.В., Попова Т.В. // Журн. аналит. химии. 2004. Т.59. №12. С.1-5.
2. Щеглова Н.В., Попова Т.В. // Журн. физ. химии. 2008. Т.82. № 6. С.1049-1053.
3. Щеглова Н.В., Попова Т.В. // Известия ВУЗов. Сер. Химия и химическая технология. 2009. Т.52. №4. С.16-19.

AbsN_118

ДИЗАЙН СРЕДЫ КАК СРЕДСТВО УПРАВЛЕНИЯ ФЕРМЕНТАТИВНЫМИ ПРОЦЕССАМИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУБСТРАТОВ ПЕРОКСИДАЗЫ

Яблоцкий К.В., Олейник Л.И., Родионов П.В., Веселова И.А., Шеховцова Т.Н.

Московский государственный университет имени М.В, Ломоносова, химический факультет, Москва, tnshekh@yandex.ru

Пероксидаза из корней хрена относится к наиболее часто используемым в химическом анализе ферментам. Однако ее недостаточная чувствительность к ряду субстратов, например органическим пероксидам, фенольным соединениям различной структуры, ограничивает еще более широкое применение этого биокатализатора в аналитической практике. Одним из перспективных подходов к решению указанной проблемы является создание оптимального дизайна среды для проведения биохимических процессов. Нами показано, что введение в реакционную систему дополнительных компонентов, например *β*-циклодекстрина; проведение пероксидазного катализа в водно-органических растворах; в прямых и обращенных мицеллах поверхностно-активных веществ позволяют регулировать кинетические параметры реакций превращения различных субстратов пероксидазы, модифицировать их продукты в целях усиления аналитического сигнала, расширять круг аналитов и анализируемых объектов за счет проведения реакций в водно-органических растворах.

Так, при разработке оптического (спектрофотометрического) биосенсора для определения малорастворимых в воде флавоноидов (кверцетина и рутина, $c_н$=10 мкМ) установлено, что введение 10% об. ДМСО в фосфатный буферный раствор в процессе получения сенсора способствует, во-первых, образованию значительно более прозрачной пленки, чем в отсутствие ДМСО; во-вторых, значительному усилению аналитического сигнала при определении кверцетина и рутина. Статистически значимый сигнал в присутствии флавоноидов наблюдали вплоть до содержания ДМСО 60% об. Введение в реакции *β*-циклодекстрина привело к повышению скорости пероксидазного окисления кверцетина на 20%. Этот подход был использован для определения рутина в витаминном препарате.

Проведение пероксидазного окисления флуоресцеина *2*-бутанонпероксидом и *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии 75% об. ДМСО позволило повысить чувствительность флуоресцентного определения этих органических пероксидов в 10 и 50 раз, соответственно, по сравнению с чувствительностью их определения по реакции в водном растворе. Нами показано также, что повышать чувствительность определения указанных субстратов возможно посредством проведения реакций в прямых и обращенных мицеллах ПАВ. Например, проведение реакции окисления *о*-дианизидина *2*-бутанонпероксидом и *трет*-бутилгидропероксидом в среде прямых и обращенных мицелл додецилсульфата натрия позволило значительно повысить чувствительность (в 10 и 100 раз соответственно) их спектрофотометрического определения. Кроме того, осуществление катализа в средах обращенных мицелл ПАВ позволяет определять субстраты пероксидазы в нерастворимых в воде объектах. Перспективность указанного подхода продемонстрирована при определении *трет*-бутилгидропероксида в оливковых маслах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №09-03-00823-а).

AbSN_77

КАТОДНАЯ ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Ягов В.В.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва, vladvy@rambler.ru

В последнее десятилетие интенсивно развивается метод электрохемилюминесценции (ЭХЛ). В большинстве работ применяют анодную ЭХЛ $Ru(bpy)_3^{2+}$. Этот активатор отличается высокой чувствительностью хемилюминесцентных реакций с аминами и некоторыми кислородсодержащими органическими веществами. Опубликованы сотни работ по применению анодной ЭХЛ в системах с биомолекулами, содержащими метки на основе комплексов рутения(II), а также в детекторах для ВЭЖХ, КЭ и микрочипах.

Катодная ЭХЛ на сегодняшний день занимает скромное место, что связано с применением нетрадиционных электродных материалов и неясным механизмом. Обсуждению литературных и оригинальных результатов в области катодной ЭХЛ посвящена настоящая работа.

Явление, получившее название катодной ЭХЛ, весьма своеобразно. В отличие от анодной ЭХЛ, катодную ЭХЛ возбуждают импульсами, существенно выходящими за границы диапазона электролитической устойчивости воды, то есть процессы, приводящие к свечению, развиваются на фоне выделения водорода. Кроме того, в катодной ЭХЛ используют электроды с диэлектрическими нанометровыми слоями, для формирования которых необходимы вспомогательные анодные импульсы, обеспечивающие пассивацию. Пассивный слой служит энергетическим барьером, преодолевая который электроны приобретают энергию, характерную для кванта видимого света. В некоторых случаях барьерный слой также играет роль основы поверхностного кристаллофосфора.

Для объяснения механизма катодной ЭХЛ предполагают туннелирование горячих электронов в раствор или на адсорбированный активатор с последующим рекомбинационным возбуждением по Ox-Red или Red-Ox механизму. Однако многие экспериментальные результаты не укладываются в рамки рекомбинационной модели.

Круг веществ, способных к катодной ЭХЛ на алюминиевом электроде, почти столь же широк, как при оптическом возбуждении. Варьируя форму потенциала и состав раствора (pH, пассивирующий электролит, окислители) в определенной мере удается обеспечить селективность катодной ЭХЛ. Спектральная селекция, как правило, играет второстепенную роль, более эффективно применение временной селекции. Наиболее интересные результаты получены с помощью этого приема. Финские исследователи использовали послесвечение ариламинокарбоксилатных комплексов РЗЭ для высокочувствительного определения H_2O_2. В наших работах быстрое разгорание ЭХЛ Sn(II) позволило выделить его сигнал в присутствии больших количеств «медленных» компонентов, включая Sn(IV). Оба результата перспективны для развития косвенного ЭХЛ-анализа.

Интересной задачей прямого ЭХЛ-анализа является детектирование ртутьорганических и оловоорганических соединений. Эти устойчивые в воде токсиканты разлагаются в условиях генерации катодной ЭХЛ и дают сигнал, сходный с ЭХЛ соответствующих неорганических ионов. Показана возможность применения катодной ЭХЛ в детекторах для ионохроматографического определения металлоорганических соединений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00987-а).

AbsN_307

РАЗНОМЕТАЛЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В СИСТЕМЕ SN(IV)-AL(III)-H_3PO_4

В.В.Ягов

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва,
vladvy@rambler.ru

Образование разнометалльных комплексов – распространенное явление, которое чаще оказывается источником затруднений вследствие ухудшения селективности, чем находит полезное применение. В настоящей представлены, по-видимому, первые сведения о разнометалльных комплексах в системе Sn(IV)-Al(III)-H_3PO_4, полученные методом катодной электрохемилюминесценции (ЭХЛ) на алюминиевом электроде.

Как было показано ранее, разбавленная H_3PO_4 – наиболее подходящий электролит для возбуждения ЭХЛ ионов олова на алюминиевом электроде. Для различных форм олова(IV) и олова(II) наблюдается линейная зависимость сигнал-концентрация в диапазоне 3-4 порядков. Многие ионы тяжелых металлов тушат ЭХЛ, в то время как редокс-инертные компоненты на ЭХЛ, как правило, не влияют. Влияние Al(III) на ЭХЛ ионов олова не изучали поскольку сам алюминиевый электрод представлялся источником ионов Al(III), на фоне которого не предполагалось обнаружить эффект от дополнительно введенной соли алюминия. Однако результаты эксперимента опровергают эти предположения. Установлено, что интенсивность ЭХЛ Sn(IV) (приготовленного разведением $SnCl_4$ в разбавленной H_3PO_4) убывает пропорционально $C^{-1/2}$, где C – концентрация Al(III). Так в 0.2 М H_3PO_4 интенсивность ЭХЛ Sn(IV) снижается на 50% уже при концентрации Al(III) C_{50}=0.3 мМ. Для оловоорганических соединений влияние алюминия существенно меньше, например, для Et_2SnCl_2 C_{50}=100 мМ. Тушение ЭХЛ солями Al(III) селективно по отношению к Sn(IV); влияние алюминия на ЭХЛ Sn(II) вовсе не обнаруживается даже в присутствии сотен мМ Al(III). С другой стороны в отсутствие фосфатов Al(III) не подавляет ЭХЛ олова(IV): в растворах $AlCl_3$ интенсивность свечения примерно такая же, как в хлоридах щелочных или щелочноземельных металлов. Однако введение даже малых количеств H_3PO_4 в $AlCl_3$ сильно подавляет ЭХЛ Sn(IV) (но не Sn(II)!)

Таким образом тушение ЭХЛ возникает только при одновременном присутствии Al(III) и H_3PO_4, и только для Sn(IV). По-видимому, оно связано с образованием разнометалльных комплексов в системе Sn(IV)-Al(III)-H_3PO_4. Для количественного описания зависимости интенсивности ЭХЛ от концентрации Al(III) предложена модель, предполагающая конкуренцию между образованием разнометалльного комплекса и образованием полимерных алюмофосфатов. Рассмотрена возможная роль образования поверхностных алюмофосфатных комплексов олова в механизме возбуждения ЭХЛ.

В практическом отношении обнаруженный эффект представляет большой интерес для повышения селективности при определении Sn(II) в присутствии Sn(IV). Вводя Al(III) и выбирая подходящий возбуждающий потенциал, удается довести отношение интенсивностей ЭХЛ Sn(II)/Sn(IV) до 10^4. Селективное определение Sn(II) перспективно для применения ЭХЛ-детектирования в методах, основанных на окислительно-восстановительных реакциях Sn(II). Образование комплексов в системе Sn(IV)-Al(III)-H_3PO_4 также может оказаться полезным для повышения селективности при ЭХЛ-определении оловоорганических соединений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00987-а).

AbsN_242

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ РЕГУЛЯТОРНЫХ КЛЕТОЧНЫХ БЕЛКОВ, УЧАСТВУЮЩИХ В РЕПЛИКАЦИИ ВИРУСА ИММУНОДЕФИЦИТА ЧЕЛОВЕКА (ВИЧ)

Ярошенко Д.В.[1], Орлова Т.И.[2], Григорьев А.В.[2], Карцова А.А.[1]

[1]*Санкт-Петербургский Государственный Университет, химический факультет,* crazy_chemist@mail.ru

[2]*Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет, ЦКП «Аналитическая спектрометрия»*

Синдром приобретенного иммунодефицита (СПИД) – вирусное заболевание, находящееся в центре внимания молекулярной медицины. Разработка эффективных лекарственных препаратов возможна только на базе знания молекулярных основ заболевания, а значит, и правильного выбора мишени терапевтического воздействия. Чтобы преодолеть проблему вирусной устойчивости, необходимо выявить белки и белковые регуляторные факторы клетки-хозяина, участвующие в ВИЧ-репликации, и использовать их в качестве терапевтических мишеней лекарственных средств, не обладающих мутагенным свойством по отношению к ВИЧ.

Для исследования механизмов ВИЧ-репликации в клетке-хозяине предлагается подход, основанный на использовании метода масс-спектрометрии в комбинации с иммуноаффинным фракционированием регуляторных белковых комплексов. Метод включает следующие основные этапы:

– выращивание клеточной культуры, выделение и накопление ядерного экстракта;

– выделение ассоциированных белков на аффинных колонках;

– разделение полученных белковых фракций методом 2D гель-электрофореза;

– гидролиз полученных белковых пятен пептидазами (трипсин);

– анализ триптических пептидов с использованием масс-спектрометра с электроспрей ионизацией (LC-MS/MS) и лазерной десорбцией ионизацией с помощью матрицы (MALDI-FT-ICR MS).

– идентификация белков и их модификаций с использованием программ Mascot с соответствующими базами данных.

Подобная стратегия позволяет проводить идентификацию минорных белков, определять функционально важные белковые модификации и отвечать на вопрос, в состав какого именно комплекса входит тот или иной регуляторный белок.

В рамках данной работы оптимизированы условия хромато-масс-спектрометрического анализа модельных образцов модифицированных пептидов (CDK9 S90, CDK9 WT, Tat-1, Tat-2 S46), аналогичных фрагментам реальных клеточных белков, подвергшихся модификации вируса ВИЧ. Исследования выполнены на хромато-масс-спектрометре с электроспрей-ионизацией LC-IT-TOF, Shimadzu (Япония). С воспроизводимостью 78-85% были получены МС и МС/МС данные по модельным образцам и определены основные направления фрагментации. Теоретические значения молекулярных масс пептидов подтверждены экспериментально с использованием программ Deconvolution (Shimadzu, Япония) и Mascot (“Matrixscience”, США).

Анализ МС/МС спектра основного пика пептида CDK9 S90 позволил выявить последовательность аминокислот KASPYN, являющуюся частью последовательности этого пептида (KASPYNRCKGSIYL).

AbsN_117

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОХИНОНА МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ КУЛОНОМЕТРИИ

Яснев И.М., Аверяскина Е.О., Ермаков С.С.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург,
sermakov-jun1@yandex.ru

Из теории кулонометрии известно, что количество электричества Q_∞, необходимое для электропревращения вещества, связано с начальным током i^o и кулонометрической константой *K* следующим выражением:

$$Q_\infty = \frac{i^o}{K} \qquad (1)$$

которое позволяет рассчитать Q_∞ из результатов амперометрических измерений при условии, что известна величина *K*.

Кулонометрическую константу ранее [1] предложено определять «способом последовательного изменения концентрации».

Для обратимо или квазиобратимо разряжающихся веществ ранее предложенный метод нахождения *K* может быть модернизирован: расчет *K* может проводиться из данных циклической вольтамперометрии по изменению соотношения окисленной и восстановленной форм в растворе в ходе электролиза.

Предложенный вариант метода расчета константы апробирован на системе хинон-гидрохинон на золотом электроде. На основании изменения величин катодных и анодных пиках на вольтамперограммах была рассчитана величина *K*, которая была использована для расчета Q_∞ по формуле (1) на модельных растворах.

Предложенный метод удобен для определения количества аналита в амперометрических сенсорах.

Литература

1. Цапко Ю.В., Ермаков С.С., Москвин Л.Н. Экспрессный вариант безэталонного инверсионно-вольтамперометрического определения ртути в водных растворах.// Журн. аналит. химии. – 2008 – Т.63 – с.1067-1071.

AbsN_228

ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ САХАРОВ, АМИНОКИСЛОТ МЕТОДОМ ВЭЖХ С АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТОРОМ

А.Я.Яшин

ОАО НПО «Химавтоматика», Москва, yashinchrom@mail.ru

Определение сахаров – сложная аналитическая задача, их определяют газовой, жидкостной и ионной хроматографией. Для определения методом газовой хроматографии сахара дериватизируют в летучие производные. Дериватизация (химическое превращение) - дополнительная трудоемкая длительная операция, ухудшающая точность измерения.

Методом жидкостной хроматографии можно разделять сахара без дериватизации. Однако большие проблемы с детектированием. Ранее сахара определялись рефрактометрическим детектором, однако он имеет серьезные недостатки из-за низкой чувствительности и плохой селективности. В последние годы предложены два новых детектора для определения сахаров: по светорассеиванию и амперометрический. Первый детектор дорогой, в нашей стране не выпускается. Амперометрический детектор с золотым электродом в импульсном режиме позволяет селективно и с высокой чувствительностью определять сахара. Подобный детектор разработан в НПО «Химавтоматика». На этом детекторе были выбраны оптимальные условия детектирования. Смеси моносахаров: арабиноза, галактоза, глюкоза,

ксилоза и фруктоза можно разделить за 10-12 мин. С разработанной методикой были определены сахара в реальных смесях, в частности в соке и в красном вине. В этих пробах определены глюкоза и фруктоза. Возможно определение и полисахаридов. Определено содержание сахаров в продуктах ферментативного разложения соломы (производство биотоплива). В последние годы возрос интерес к анализу аминокислот в биотехнологии, при решении задач протеомики, в продуктах функционального и лечебного питания и пр.

Аминокислоты определяются в физиологических жидкостях, в кормах для животных жидкостной хроматографией с предварительной их дериватизацией и детектированием УФ- или флуориметрическим детекторами. Это связано с тем, что не все аминокислоты можно определять напрямую (без дериватизации) этими детекторами.

Дериватизация, как известно, дополнительный процесс, который никогда не бывает полным. Таким образом этот процесс удорожает, удлиняет и ухудшает весь анализ. Для детектирования напрямую аминокислот амперометрическим на золотом электроде в импульсном режиме выбраны оптимальные условия.

В докладе будут приведены примеры конкретных анализов реальных проб.

AbsN_231

ВЭЖХ МАРКЕРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СТРЕССА – НОВЫЙ ВЫЗОВ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ОБЗОР

Я. И. Яшин, А. Я. Яшин.

ОАО НПО «Химавтоматика» г.Москва, yashinchrom@mail.ru

Предшественником многих опасных болезней является окислительный (оксидантный) стресс. В этом состоянии у человека нарушен окислительно-восстановительный баланс, концентрация свободных радикалов и других реакционных кислородных и азотных соединений выше нормы. Свободные радикалы окисляют жизненноважные молекулы ДНК, белков и липидов. Эти радикалы особенно активно взаимодействуют с мембранными липидами, содержащими ненасыщенные связи, и изменяют проницаемость клеточных мембран. Липопротеины низкой плотности после окисления могут откладываться на стенках сосудов, что приводит к атеросклерозу и сердечно-сосудистым заболеваниям. Активные свободные радикалы разрывают связи в молекулах ДНК, повреждая генетический код клеток, регулирующий их рост, что приводит к онкологическим заболеваниям.

В настоящее время сотни болезней связывают с окислительным стрессом. Окислительный стресс играет также ключевую роль в патогенезе старения.

В связи с выше изложенным, исключительно важно диагностировать начало развития оксидантного стресса, пока он не перерос в серьезное заболевание.

Окислительный стресс может быть определен путем измерения антиоксидантного статуса, т.е. суммарного содержания антиоксидантов в организме человека на приборе «ЦветЯуза-01-АА». Точно можно оценивать оксидантный стресс по специальным маркерам, которые появляются в биологических жидкостях при окислении липидов, белков и молекул ДНК.

Основные маркеры окислительного стресса: 8-гидроксидеоксигуанозин, производные тирозина, малоновый диальдегид, 8-изопростан, отношение глутатиона к гутатиондисульфиду, отношение убихинола к убихинону и др. Основные трудности их определения – низкие концентрации, трудности концентрирования и выделения из сложных биологических смесей.

Внедрение методов определения маркеров окислительного стресса позволит предотвратить возникновение опасных болезней и старения на ранних стадиях их возникновения, сократить смертность населения, увеличить продолжительность жизни, значительно сократить затраты на лечение и в конечном итоге повысить качество жизни населения РФ.

AbsN_229

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ И ЖИРОРАСТВОРИМЫХ АНТИОКСИДАНТОВ В КАКАО И ШОКОЛАДЕ.

Я.И.Яшин, Н.И.Черноусова, А.Я.Яшин, П.А. Федина

ОАО НПО «Химавтоматика», Москва, yashinchrom@mail.ru

Окислительный (оксидантный) стресс - причина многих опасных заболеваний и преждевременного старения человека.

Антиоксидантная система защиты человека не всегда справляется со своими функциями в неблагоприятных условиях, при этом происходит избыточное накопление свободных радикалов. При длительном их воздействии нарушается нормальная работа всех систем организма, что и приводит к различным заболеваниям таким, как сердечно-сосудистые, онкологические, деменция и др..

Нейтрализовать вредное воздействие свободных радикалов можно с помощью продуктов, содержащих достаточное количество как водорастворимых, так и жирорастворимых антиоксидантов. Одним из таких продуктов, богатых полифенолами – антиоксидантами, является какао. Это один из немногих продуктов, в котором сбалансировано соотношение водорастворимых и жирорастворимых антиоксидантов. Кроме того, в какао содержатся все необходимые питательные компоненты, витамины и микроэлементы, поэтому неслучайно его называют «пищей богов».

Научные исследования подтвердили, что антиоксиданты шоколада и какао исключительно полезны для здоровья. Употребление какао приводит к снижению артериального давления и уменьшению агрегации тромбоцитов, а также к снижению уровня холестерина по данным ученых из университета Калифорнии.

В НПО «Химавтоматика» на приборе «ЦветЯуза-01-АА» проведено определение суммарного содержания водо- и жирорастворимых антиоксидантов в какао-порошке, выпускаемых производителями России, Польши, Англии, США. Показано, что какао содержит как водо-, так и жирорастворимые антиоксиданты, причем их соотношение сильно различается в зависимости от производителей. Какао российских производителей содержит больше жирорастворимых антиоксидантов (например, какао «Золотой ярлык» - 522 мг/100 г, относительно стандарта галловой кислоты), а в какао польских производителей больше водорастворимых антиоксидантов (до 2570 мг/100 г относительно стандарта кверцетина).

В шоколаде различных производителей определяли только жирорастворимые антиоксиданты. Значения суммарного содержания антиоксидантов в образцах шоколада колеблются в значительных пределах (от 135 мг/100 г до 12 мг/100 г относительно стандарта галловой кислоты).

AbsN_230

СОЗДАНИЕ БАНКА ДАННЫХ СОДЕРЖАНИЯ АНТИОКСИДАНТОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ, НАПИТКАХ, БАДАХ И ЛЕКАРСТВАХ.

Я.И.Яшин, А.Я.Яшин, Н.И.Черноусова, П.А. Федина

ОАО НПО «Химавтоматика», Москва, yashinchrom@mail.ru

Исследования, выполненные в разных странах за последние десятилетия, однозначно подтверждают, что одной из основных причин преждевременного старения и многих болезней является окислительный (оксидантный стресс). В организме человека в неблагоприятных условиях (УФ и радиационное облучение, плохая экология или загрязненные пищевые продукты, стресс, некоторые болезни, лекарства и даже лечебные процедуры, курение, алкоголизм и т.п.) происходит избыточное накопление кислородных свободных радикалов: супероксид - аниона, гидроксильного радикала, пергидроксильного радикала и др. Они начинают повреждать молекулы ДНК, белки, липиды, стенки сосудов, что приводит к

нарушениям нормальных процессов в организме. В настоящее время более ста болезней связывают с окислительным стрессом. Вредное воздействие свободных радикалов можно блокировать природными антиоксидантами. Основные природные антиоксиданты – это флавоноиды, ароматические оксикислоты, витамины С и Е, каротиноиды и др. соединения, содержащиеся в ягодах, фруктах, овощах, чае, красном вине, кофе, шоколаде, меде и других продуктах. В последние годы по результатам исследований лидируют биофлавоноиды, поскольку они обладают антиканцерогенными, антисклеротическими, противовоспалительными и антиаллергическими свойствами. Биофлавоноиды синтезируются в растениях для их защиты от окислительных процессов, и в течение длительной эволюции в них сформировались оптимальные сочетания этих соединений. Поэтому особенно эффективно действуют не таблетки, а природное сочетание биофлавоноидов, которое присутствует в овощах, ягодах, фруктах, зернах, семенах, орехах и других продуктах.

Считается, что каждый день мы должны потреблять около 350 мг антиоксидантов, а при повышенных нагрузках и в неблагопрятных условиях – 1000-1300 мг («Рекомендуемые уровни потребления пищевых продуктов и биологически активных веществ». Утв. Г.Г.Онищенко, Москва, 2004, с. 24-27. Введены с 2004 г.).

Для расчета дневной нормы потребления антиоксидантов необходимо знать их содержание в каждом продукте, напитке, БАД, витаминах, экстрактах лекарственных трав. До недавнего времени не было известно содержание антиоксидантов в пищевых продуктах, поэтому в некоторых странах начали создавать банки данных по антиоксидантам, в частности, в США, Франции, Японии. Одновременно такие работы начаты в ОАО НПО «Химавтоматика».

Эту огромную работу по созданию банка данных по содержанию антиоксидантов в продуктах провели специалисты ОАО НПО «Химавтоматика» за 2008-2010 годы. Исследовано более тысячи пищевых продуктов, напитков и БАД, причем большинство определений выполнено впервые. Продукты сформированы по группам: овощи, фрукты, ягоды, соки, орехи, корнеплоды, специи, зерна, семена, растительные масла, рыбные продукты, мед, чай, кофе, вино, пиво, коньяк и многие другие. Похожий банк данных есть в США, и совсем небольшие в Европейских странах. Наш банк данных по антиоксидантам будет самым полным.

Данные этого банка могут использовать врачи, производители БАД и продуктов функционального и лечебного питания, широкие слои населения для поддержания здоровья.

AbsN_368

ГАЗОЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА НА ЦИКЛОДЕКСТРИНОВЫХ СОРБЕНТАХ

Яшкин С.Н., Яшкина Е.А.

ГОУ ВПО "Самарский государственный технический университет", г. Самара,
physchem@samgtu.ru

Перспективным направлением развития современной газовой хроматографии является использование в составе неподвижных фаз макроциклических лигандов, способных к селективному связыванию с молекулами сорбатов с образованием комплексов включения "гость-хозяин" [1]. К настоящему времени накоплен большой объем экспериментальных данных по удерживанию различных органических соединений на указанных сорбентах, определены условия хроматографирования и предложены различные теоретические модели межмолекулярного взаимодействия с участием циклодекстриновых фрагментов. Цель данной работы – исследование хроматографического поведения каркасных производных адамантана на сорбентах с циклодекстриновыми фрагментами.

В газожидкостном варианте применяли различные по полярности неподвижные жидкие фазы (НЖФ) с иммобилизированными молекулами немодифицированных α-, β- и γ-циклодекстринов (ЦД) (растворитель - ДМФА). В качестве НЖФ применяли OV-101, SP-2250, SP-2340 и Carbowax 20M. Содержание ЦД в НЖФ варьировали в интервале от 1 до 8 масс. %. Диапазон температур хроматографического эксперимента определялся характеристиками исходных НЖФ. Количество нанесенных НЖФ и ЦД контролировали с помощью

ермогравиметрического анализа. Твердым носителем служил Chromaton N-AW; газ-носитель – гелий. Растворы производных адамантана (алкил-, амино-, галоген-, гидрокси-, кето- и др.) приготавливали с использованием различных растворителей.

Для исследованных соединений экспериментально были определены индексы удерживания Ковача, а также термодинамические характеристики сорбции (ТХС) – константы распределения, теплоты и энтропии сорбции, предельные коэффициенты активности, включая избыточные термодинамические функции смешения. Установлено, что доминирующее влияние на селективность разделения позиционных и пространственных изомеров в ряду моно- и некоторых дизамещенных адамантана оказывает размер внутренней полости молекулы циклодекстрина. Для фаз, отличающихся только типом ЦД, максимальное хроматографическое удерживание изученных монопроизводных адамантана наблюдается в случае β-ЦД, что может быть объяснено практически идеальным соответствием размера адамантильного радикала (~0.6 нм) внутреннему диаметру β-ЦД (~0.78 нм). Дизамещенные с небольшими функциональными группами (фтор-, хлор-, амино-) также характеризуются повышенными значениями ТХС. Показано, что химическая природа исходной НЖФ оказывает существенное влияние на стабильность комплексов включения ″производное адамантана - ЦД″ и для сильнополярных жидкостей проявляется в большей степени.

На полученных в работе колонках с циклодекстриновыми НЖФ были разделены оптические изомеры 1-(1’-адамантил)этиламина, входящего в состав лекарственного препарата ″Ремантадин″, который нашел широкое практическое применение в профилактике вируса гриппа А. Нужно отметить, что эффективность разделения указанных изомеров непосредственно зависит от содержания β-ЦД в матрице исходной НЖФ и температуры колонки.

Литература

1. Л.А. Карцова, О.В. Маркова. Молекулярное распознавание в хроматографии: использование макроциклов в составе хроматографических фаз, СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004, 142 с.

AbsN_369

ГАЗО-АДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБО- И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЦИКЛОДЕКСТРИНОВЫХ СОРБЕНТАХ

Яшкина Е.А., Мурашова Д.Н., Яшкин С.Н.

ГОУ ВПО ″Самарский государственный технический университет″, г. Самара, physchem@samgtu.ru

Газо-адсорбционная хроматография с нанесенными на поверхность адсорбента различными модификаторами активно применяется как для решения прикладных задач аналитической химии, так и в теоретических исследованиях адсорбции из газовой фазы. В настоящее время накоплено большое количество данных по адсорбции органических веществ на поверхности различных твердых носителей, модифицированных моно- и полислоями молекул жидкокристаллических, полиароматических, металлоорганических, полимерных и др. соединений [1]. Цель данной работы – исследование хроматографического поведения карбо- и гетероциклических соединений на поверхности различных твердых носителей, модифицированных молекулами циклодекстринов разного диаметра.

В качестве твердых носителей применяли Chromosorb W, Chromaton N-AW и различные типы графитированных саж (Carbopack C, Карбохром B, N660g (Degussa)) с нанесенными из раствора в ДМФА α-, β- и γ-циклодекстринами (ЦД) в количествах, необходимом для создания одного монослоя и в десятикратном избытке. Верхняя граница интервала рабочих температур полученных сорбентов не превышала 100 °С, что определяется термической стабильностью молекул исходных ЦД. Газом-носителем служил гелий. Количество нанесенных ЦД контролировали с помощью термогравиметрического анализа. В качестве сорбатов использовали различные замещенные циклогексана, бензола, адамантана, тиофена, азинов и азолов.

В работе определены индексы удерживания, факторы разделения и другие хроматографические параметры, позволившие сделать вывод о селективности полученных сорбентов. В ряду производных циклогексана и бензола наибольшие значения величин удерживания наблюдаются для фаз с α-ЦД, что, возможно, объясняется близкими размерами внутренней гидрофобной полости ЦД (~0.57 нм) и молекул указанных сорбатов (~0.5 нм). Важно отметить, что сорбенты, полученные на основе ГТС, характеризуются большим адсорбционным потенциалом по сравнению с другими твердыми носителями. О заметном влиянии графитоподобной поверхности на спектр адсорбционно-хроматографических свойств позволяет судить уменьшение величин удерживания с ростом толщины слоя нанесенного ЦД. Отметим, что в случае инертных твердых носителей толщина слоя ЦД практически не оказывает влияния на численные значения величин удерживания. Увеличение размера внутренней полости в ряду α–β–γ-ЦД способствует заметному уменьшению величин хроматографического удерживания для производных бензола и циклогексана и росту соответствующих параметров для производных каркасных углеводородов. В зависимости от числа и положения заместителей в адамантановом фрагменте наибольшим адсорбционным потенциалом будут характеризоваться β-(~0.78 нм) или γ-(~0.95 нм) циклодекстриновые фрагменты. Наряду со стерическим фактором, определяющим удерживание на изученных ЦД-фазах, установлено влияние различных специфических взаимодействий в общую энергию взаимодействия ЦД-сорбат, что особенно отчетливо проявляется в случае изученных гетероциклов и других полярных сорбатов. Показано, что для исключения влияния внешних ОН-групп при изучении комплексообразования ЦД с молекулами полярных соединений целесообразно проводить химическое модифицирование ОН-групп посредством их метилирования.

Литература

1. Я.И. Яшин, Е.Я. Яшин, А.Я. Яшин. Газовая хроматография, М.: "ТрансЛит", 2009, 528 с.

Тезисы, полученные в последний момент

Изменение изотопного состава эндогенных стероидов после употребления их синтетических аналогов

Прасолов И.С., Соболевский Т.Г., Родченков Г.М.

ФГУП АДЦ (Федеральное государственное унитарное предприятие «Антидопинговый центр»), г. Москва, Елизаветинский пер., 10

lmj@mail.ru

В настоящее время в практике допинг-контроля существует необходимость выявления случаев употребления допинговых препаратов, являющихся близкими аналогами гормонов, вырабатываемых в организме человека, или их предшественниками (тестостерон, дегидроэпиандростерон, андростендион, андростендиолы и т.д.). По результатам классических методов – газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией – это сделать не удается из-за отсутствия специфических метаболитов, и отмечаются лишь так называемые атипические изменения гормонального профиля спортсмена (изменения концентраций либо соотношений определенных стероидов).

Ранее единственным способом установить факт использования тестостерона и других прогормонов являлось определение отношения концентраций тестостерона (Т) и его неактивного изомера – эпитестостерона (Е) в моче. Однако данный подход имеет ряд существенных ограничений, поскольку отношение Т/Е в популяции варьируется в довольно широких пределах (от 0.1 до 4.0 и выше), причем у некоторых людей в силу генетических особенностей отношение Т/Е даже после употребления тестостерона не достигает 4.

Поскольку подавляющее большинство синтетических стероидов получают из ситостерола и стигмастерола – соединений растительного происхождения с изотопным составом углерода около –30‰ и ниже (относительно международного стандарта белемнита), факт их применения может быть выявлен с использованием изотопной масс-спектрометрии. Метод основан на измерении отношения изотопов $^{13}C/^{12}C$ ($\delta^{13}C/^{12}C$) эндогенных стероидов в организме человека, которое лежит в диапазоне от –17 до –26‰, и практически никогда не достигает значений ниже –27‰.

В настоящей работе исследовано влияние употребления прегненолона и дегидроэпиандростерона на изотопный состав тестостерона и основных его метаболитов (5α-андростан-3α,17β-диола, 5β-андростан-3α,17β-диола, андростерона, этиохоланолона), а также веществ, не вовлеченных в метаболизм андрогенов — 5β-прегнандиола и 16(5α)-андростен-3α-ола (т.н. «эндогенных маркеров»). Эксперименты показали, что прегненолон в силу особенностей биотрансфомации может выступать в качестве маскирующего агента при совместном приеме с прогормонами обладающими андрогенной активностью (дегидроэпиандростерон, тестостерон, андростендион и др.). На основании полученных данных выявлен ряд закономерностей в динамике метаболизма изученных соединений и открыты новые возможности в интерпретации результатов анализа положительных проб.

Авторский указатель

Grahl-Nielsen O., 234
Käkelä R., 234
Абовская Н.В., 272
Абрамович Р.А., 325
Аверина Е.С., 234
Аверяскина Е.О., 349
Агеева Ю.А., 264
Агупова М.В., 22
Адамова Е.М., 21
Акберова Э.М., 58
Алакаева Л.А., , 23,
Алексеева А.В., 268,269,23,
Алексеева Т.Ю., 342,
Аленина М.В., 336,
Алимпиев С.С., 164,
Аминов О.М., 330,
Амосов А.А., 125,
Андреев А.В, 24,
Андреева Е.Ю., 25,
Андреева Н.А., 70,
Аношин Г.Н.,5, 116
Антонова Т.В., 282,
Антропова Т.В., 160,
Анчутина Е.А., 59,
Апяри В.В., 25,26,164,
Арабова З.М. , 27,
Артюшенко В.Г., 144,
Арутюнов Ю.И., 205,
Афонин М.В., 271,
Ахунджанов К.А., 136,
Бааке О., 298,
Бабкина С.С., 29,
Баглаева А.В., 36,
Базанова Е.Б., 174,
Базанова О.Б., 174,
Байдичева О.В., 245,
Банных Л.Н., 102,289
Барабанов В.Г., 296,
Бараковская И.Г., 54,
Баранова Н.В., 252,203
Барановская В.Б., 109,342,29,224
Барышева С.В. , 31,
Басаргин Н.Н., 147,211,212,
Баскин З.Л., 33,32
Батов И.В., 26,25
Баулин В.Е., 328,328
Баянова Е.А., 236,
Беклемишев М.К., 36,
Бекхофф Б., 298,
Белов С.В., 34,35
Белоусова Е.Е., 99,
Беляева Л.Ю. , 36,
Березин А.Г., 40,38,42,37,41,39
Березкин В.Г., 166,326,6,43,43,206
Бессонова Е.А., 142,
Бехтерев В.Н., 44,
Бикмеев Д.М., 267,268
Бобкова Л.А., 208,
Бобрешова О.В., 45,228,249,22
Богомолов А.Ю., 144,
Большаков И.А., 46,
Большакова Л.Д., 215,
Большов М.А., 307,296
Болясов Д.А, 200,
Бондаренко А.П., 47,
Бондаренко Т.С., 272,
Борзенко А.Г., 48,
Борисов А.В., 60,49
Бородков А.С., 164,
Бортников Н.С. , 50,
Бочарников А., 144,
Бочков П.О., 325,
Брайнина Х.З., 149,62
Бродский Е.С., 51,
Бугайченко А.С., 240,
Будников Г.К., 69,121,120,321,78,122
Бузланова М., 52,
Бузланова М.М., 140,
Булатникова Л.Н., 140,52
Булатов А.В. , 53,191
Бурмий Ж.П., 309,
Бурмистров А.А., 246,
Бурмистрова Н.М., 271,
Буряк А.К., 320,18
Буряков И.А., 53,185
Бусько А.Е., 60,
Буткова О.Л., 51,
Бухбиндер Г.Л., 177,
Буяновская А.Г. , 54,
Бызова Н.А., 117,
Валиева Э.Р., 69,
Ванифатова Н.Г., 246,
Варзакова Д.В., 56,
Васильев А.А., 331,
Васильева В.И., 57,58
Васильева И.А., 143,

Васильева И.Е. , 60,232,59,
Васильева О.Г., 32,
Васильева С.Г., 289,
Васильева С.Ю., 242,
Вербицкий Е.В., 181,
Вершинин В.И., 61,66
Веселова И.А., 345,
Ветрова О.В., 305,
Викулова Е.В. , 62,
Вилкова А.Н. , 63,
Вирюс Э.Д., 64,
Витенберг А.Г. , 65,
Витер И.П., 138,
Вишникин А.Б., 53,
Вишнякова А.Г., 340,183
Владимиров Ю.А., 315,
Владимирова Е.В. , 66,
Власова И.В., 66,
Вовкотруб Э.Г., 284,
Воднева Е.Н., 258,
Волков Д.С., 314,
Волкова М.А., 67,
Володин В.С., 218,68
Волоцкая Д.А., 69,
Волченкова В.А., 182,70
Воронежцева О.В. , 71,
Воронина С.Н., 72,
Воронич С.С. , 73,
Воронова О.Б., 319,
Вотяков С.Л., 175,
Вохмянина Д.В., 73,
Вошкин А.А., 215,
Выглазов В.В., 143,
Выгодина Т.В., 46,
Выдрин Д.Ю., 327,
Вязов И.Е., 42,41,39,40,37,38
Вялков А.И., 194,
Габдурахманова Э.М., 153,
Гавриленко М.А., 276,305
Гавриленко Н.А., 262,75
Гаврин С.А., 211,
Газеев В.М., 50,
Гайнетдинова А.А., 120,
Галактионов В.В., 38,
Галицкий А.А., 187,186,190,189
Гальперин Л.Г., 62,
Ганеев А.А., 128,77
Гаранин В.Г., 60,
Гарифзянов А.Р., 174,
Гедмина А.В., 78,321
Гендриксон О.Д., 308,
Герасимова Е.Л., 56,79
Гиниятова Э.Р., 121,
Главин Г.Г., 80,
Глазырина Ю.А., 81,181
Глызина Т.С., 153,
Говорухин С.Г., 127,
Гоголева Т.Д., 72,
Голованов В.И., 82,
Гольдберг М.А., 334,
Гончаревич А.В., 335,
Гончаров Н.В., 91,
Горкин П.А., 83,
Горчаков Э.В., 153,
Горшков А.Г., 84,
Горшков А.И., 125,
Горюнова А.Г., 29,
Горячева И.Ю., 248,
Грабовый Г.А., 314,
Гражулене С.С. , 85,
Гражулене С.С., 123,
Гражулене С.С., 309,
Гречкина М.В., 57,
Гречников А.А., 164,86
Грибанов Е.Н., 212,
ГрибовЛ.А., 7,
Григорович К.В., 310,182,334,333,283,
Григорчук О.В., 57,58
Григорьев А.В., 348,88,269,268
Григорьев А.М. , 255,87,256,
Григорьев В.В., 274,
Григорьева М.Г., 72,
Гришнова Н.Д., 39,
Гроздов Д.С., 152,
Груздева А.Н., 88,
Грузнов В.М., 89,
Гуляев И.В., 110,
Гумилева Л.В., 54,
Гунькин И.Н., 90,
Гурбанов А.Г., 50,
Гурский В.С., 92,
Гусев Б.А., 88,
Густылева Л.К., 91,
Густылева Л.К., 210,
Даванков В.А., 206,
Давлетчин Д.И., 93,
Давыдова М.Л., 280,
Дальнова О.А., 94,
Данилов В.С., 223,
Дарьин А.В. , 95,
Дворкин В.И., 96,
Дворяшина Ю.С., 82,
Дегтярева О.А., 147,
Дегтярёва А.П., 70,
Дедков Ю.М., 262,97,27,
Дедкова В.П., 98,

Дедов А.Г., 223,99
Дедюхина Е.В., 100,
Дементьева О.В., 102,
Дергунова Н.Н., 70,
Джераян Т.Г., 246,
Джурко Ю.А., 256,
Дзантиев Б.Б., 117,7,308,
Дзвонковский С.Л., 54,
Дмитриева А.В., 94,
Дмитриенко С.Г., 26,164,25,25
Догадкин Н.Н., 152,
Докучаев А.Я., 50,
Долгоносов А.М., 103,
Домбровская М.А. , 101,
Дударева Г.Н., 104,
Дунаева А.А., 66,
Дьячкова А.В., 105,
Евдокимова О.В. , 106,
Евтюгин Г.А., 159,
Егоров В.М., 296,
Еремин С.А., 71,179,47,
Ермаков С.С., 291,349,106,
Ермолаева Т.Н., 141,71,295,
Ермолин М.С., 107,
Ершов А.А., 173,
Ефименко А.П., 201,
Ефремов А.А., 285,
Жамбеева М.Х., 23,
Жердев А.В., 308,117
Жерноклеева К.В., 109,
Жиброва Ю.А., 127,
Жильцова А.В., 58,
Жирков А.А. , 110,
Жмодик С.М., 187,190,189,
Журавлева Г.А., 240,
Жуховицкий А.А., 110,
Заворницына Е.О., 175,
Загородникова В.А., 112,
Загородникова С.А., 112,
Зайцев Н.К. , 112,
Зайцев П.М., 113,
Зайченко Н.А., 57,
Залялиева С.В., 136,
Замятина Н.Н., 114,
Заровский А.П., 115,
Зарубина О.В., 59,
Заславский В.Я., 37,38,40,
Засухин А.С., 203,
Захарченко Е.А., 196,
Захарчук Н.Ф., 292,
Заякина С.Б., 190,187,116,189
Зверев А.А., 159,
Зверева В.В., 117,
Зверева Е.А., 117,
Звягин А.А., 331,
Зевакин Е.А., 119,118,110,
Земская Т.И., 84,
Зиганшин А.И., 270,
Зильберг Р. А., 268,267
Зиятдинова Г.К., 121,120,122,
Золотарев К.В., 95,59
Золотарёва Н.И., 123,
Золотов Ю.А., 296,284,242,26
Зольников Ю.А., 225,
Зуев Б.К., 262,288,110,83,124,293,242,
Зыкин И.А. , 125,
Зыков А.В., 126,
Зяблов А.Н. , 127,
Иваненко А.А., 128,
Иваненко Н.Б. , 128,
Иванникова Н.В., 94,
Иванов А.В., 129,
Иванов В.М., 21, 259, 317,
Иванова Г.В., 146,
Иванова Е.И., 73,
Иванова Л.И., 130,131
Ивасенко П.А., 53,
Ивлева Е.С. , 132,210
Игнатов В.И., 112,
Изотов Б.Н. , 133,
Ильин Н.П., 134,
Исмагилов Н.Г., 296,
Кабаева Н.М., 54,
Кабулов Б.Д., 136,
Казакова Т.А., 262,27
Казенас Е. К., 70,
Кайсин А.В., 67,
Калач А.В., 127,137
Калмыков М.В., 146,
Каменев А.И. , 138,
Каменцев М. Я., 139,
Камилова П.М., 114,
Капинус Е.Н., 306,
Капустин В.И., 281,115
Карабиненко А.А., 40, 37
Караваева В.Г., 238,
Карандашев В.К., 180,
Каранди И.В., 140, 54
Карасева Н.А., 141,
Карпенко В.А., 130,
Карпов Ю.А., 94,224,342,109,271,94,8,
Карпова Е.В., 333,
Карпушина Г.И., 147,
Карцева М.Е., 102,
Карцова Л.А., 63,144,23,348,142,198,63,

Карякин А.А., 49,273,46,73
Качин С.В., 285,
Кашкаров Б.И., 142,
Кельина С.Ю., 97,
Кербер Е.В., 59,
Керженцева В.Е., 189,
Кинд А.В., 143,
Кириллов А.Д., 105,
Кирпиков Д.А., 159,
Кирсанов Д.О., 144,
Кирюшкин М.Ю., 125,
Киселева И.Н., 336,
Клемято Д.В., 59,
Ковалев И.Д., 77,
Коваленко В.В., 148,
Козик В.В., 208,
Козицина А.Н., 181,230,149,
Коковкин В.В., 150,145
Колесник А.В., 156,
Колесникова С.С., 191,
Колесов Г.М., 151,253,286,
Колотилина Н.К., 103,
Колотов В.П., 152,336
Колпакова Н.А., 153,
Компанец В.О. , 154,
Кононкова Н.Н., 244,
Конопелько Л.А., 65,178
Копачевски В.Д., 59,
Копейкин В.А., 210,
Кордюков С.В., 197,
Коренман Я.И.,156,158,155,220,126,157
Королев А.А., 168,
Королева М.В., 242,
Коротков А.С., 242,110
Корчагина С.Н., 330,
Корягина Н.Л., 132,210
Косинова М.Л., 298,
Костин М.М., 159,
Костина Е.А., 315,
Костылева В.Б., 159,
Костырева Т.Г., 160,
Костюк И.О., 143,
Косырева И.В., 161,266
Котков А.П., 39,
Кочетков К., 52,
Кощеева О.О., 297,
Красиков В.Д., 136,
Красный Д.В., 113,
Крат И.П., 131,
Крук В.И., 327,
Крутяков Ю.А., 242,
Крывшенко Г.А., 36,
Крылов А.И., 65,178
Крылов В.А, 162,163
Кряжев Ю.Г., 282,
Кряжков И.И., 70,
Кубасов А.А., 164,
Кубракова И.В., 205,
Кубышев С.С., 294,
Кудашева Ф. Х., 268,267
Кудринская В.А., 164,
Кудрявцев Н.П., 67,
Кузнецов С.М., 82,
Кузнецова М.Е., 312,
Кузьмина Т.Г., 244,165,244,
Кулакова Н.Ю., 166,
Кулапина Е.Г., 167,169
Куликова Н.Н., 258,
Кумахов М.А., 88,
Кунаев А.Б., 60,
Куранова О.В., 101,
Курганов А.А. , 168,
Куркин В.А., 205,
Курумчин Э.Х., 170,
Кутлина Е.Б., 69,
Кутырева М.П. , 171,
Лабусов В.А., 60,
Лавренова Л.Г., 172,
Лавринов А.А., 32,
Лакиза Н.В., 203,
Ланская С.Ю., 307,
Лапердина Т.Г., 254,
Лаптев А.Л., 32,
Лаптев В.Б., 154,
Ларичев В. Ф., 341,
Латыпова В.З., 159,
Лебедев А.Т., 9,
Лебедева Р.В., 172,173
Левина Н.А., 248,
Левченко Д.А., 99,
Легин А.В., 144,
Лексин А.Б., 50,
Леонтьева А.А., 173,
Леонтьева С.В., 174,
Лисиенко Д.Г., 101,175
Лоханина С.Ю., 297,
Лощенов М.В., 270,
Лукьянов А.А., 289,
Лябушева О.А., 289,
Ляпунов С.М., 307,
Мажуль М.М., 223,
Майстренко В. Н., 268,267
Макарова М.А., 304,
Макарова Н.М., 169,
Макашова Г.В. , 177,
Максакова И.Б. , 178,65

Максимова К.А., , 179,
Максимовская В.В., 59,
Максютенко А.А., 191,
Малахов В.В., 179,
Маликов Д.А., 180,
Малофеева Г.И., 180,
Малыхин М.Д., 58,
Малышева Н.Н., 181,
Малютина Т.М., 342,105
Мансурова Е.Р., 182,
Мантров Г.И., 252,
Маринина Т.Ф., 130,
Маркизов М.С., 159,
Маркова И.В., 183,340
Маркова Ю.Н., 59,
Мартыч Ю.Н., 63,
Марютина Т.А., 184,279
Маслова Н.В., 158,
Матерн А.И., 181,
Мацаев В.Т., 185,
Машин Н.И., 173,172
Медянцева Э.П., 69,
Мезенова Т.Д., 131,
Мельник А.А., 255,256,87,
Мельникова Е.И., 155,
Мельниченко А. Н., 186,
Меркулов В.Г., 187,189,190,
Мехаев А.В., 222,
Мешкова Н.Л., 330,
Мирошниченко И.В., 159,88
Мирошниченко И.В., 88,
Митькин В.Н., 190,189,187,186
Михайлова А.В., 151,253
Михайлова Е.А., 191,
Михайловская В.С., 54,
Мишукова Е.В., 138,
Могилевский А.Н., 180,193
Мокшина Н.Я., 126,220
Монахова Ю.Б., 191,
Моногарова О.В., 210,192
Моржухина С.В., 293,262
Морозов С.В., 194,
Мосина А.Г. , 195,
Москвин А. Л., 186,
Москвин Л. Н., 186,139,196,240,191,128,53,
Походоева О.Б., 205,196
Мошкова М.В., 197,
Мугинова С.В., 229,
Мурашко Е.А., 198,
Мурашов Б.А., 265,
Мурашова Д.Н., 353,
Мусина Н.С., 184,
Мухаметзянова А.А., 171,
Муханов М.С., 325,
Муштакова С.П., 191,
Мясоедова Г.В., 196,
Набиев Ш.Ш., , 200,
Нагорнов К.О., 281,115
Надеждинский А.И., 38,37,41,19,40,39,42,
Назаренко И.Н., 330,
Науменко И.И., 201,
Недугов А.Н., 67,
Неудачина Л.К., 329,100,203,202
Нехамкина Л.Г., 10,
Нехорошев В.П., 204,
Нехорошева А.В., 204,
Нечаева А.В., 67,
Низамова А.М., 122,
Никитина С.А., 72,
Никитченко Н.В. , 205,
Никишева Н. С., 178,
Николаева Н.А., 319,
Никольский В.М., 290,
Никулин А.В. , 205,
Никуличева О.Н., 303,
Нифталиев С.И., 220,
Новикова Е.А., 206,
Новикова Н.Г., 50,
Носырев А.Е., 133,
Овчаров М.В., 325,
Овчинников С.В., 80,
Овчиннкова О.А., 70,
Односторонцева Т.В., 208,
Окина О.И., 307,
Олейник Л.И., 345,
Оленин О.Ю., 242,
Онучак Л.А., 206,205
Орешкин В.Н., 209,
Орлова О.И., 210,
Орлова Т.И., 348,
Осипов Г.А., 285,
Осипова Е.А., 112,
Осколок К.В., 210,192
Оскотская Э.Р., 212,147,211,
Останина О.И., 112,
Останина О.И., 312,
Островская В.М., 213,214
Очертянова Л.И. , 215,
Павелко Р.Г., 331,
Павлова Л.А., 206,
Панкратов А.А., 102,
Пантеева С.В., 239,324,217,
Панчук В.В., 68,218,265,
Папиева И.С., 144,
Папина Т.С., 219,
Парамонов С.А., 18,

Паршина А.В., 22,249,228,
Пахомов В.П., 220,
Пахомова О.А., 220,
Пашкова Г.В., 221,
Пащенко К.П., 27,
Пенкина Т.Н., 70,
Первова М.Г., 222,
Перевертайло Н.Г., 223,99
Перевозчиков Л.Ф., 186,189
Перевозчикова Д.В., 260,
Пестов А.В., 222,
Петракова А.Н., 31,
Петренко Д.Б., 50,27
Петров А.М., 224,
Петрова Ю.Ю., 225,
Петрухин О.М., 180,66
Печищева Н.В., 106,100
Пигульский С.В., 154,
Пикула Н.П., , 226,
Пинтаева Е.Ц., 234,
Пиягова И.Ю., 249,
Платонов И.А., 206,205
Плетнев И.В., 242,296
Погонин В.И., 110,242
Погорелова Е.С., 169,
Подкорытов А.Л., 335,
Подолина Е.А., 227,
Позмогова Г.Е., 195,278
Полежаев Д.М., 39,
Поликарпов Н.А., 142,63
Поллаковски Б., 298,
Полуместная К.А., 228,
Полуянова М.А., 335,
Поляков А.Е. , 229,
Померанцев А.Л, 11,
Поморцева Е.Л., 230,
Понуровский Я.Я., 39,38,40,42,41,37
Попов И.П., 41,37,39,42,40,38
Попова Т.В., 344,230
Попова Т.П., 168,
Порошина Н.В., 67,
Порфирьева А.В., 159,
Пройдакова О.А., 232,59
Прокопенко О.А., 214,
Прокопчук С.И., 60,
Прокофьева Д.С., 91,
Проскурнин М.А, 262,250,314,315,83,
Проскурнина Е.В., 315,
Прудковский А.Г., 103,
Пысина М.В., 266,161
Пыхтеев О.Ю., 185,
Пьянкова Л.А., 233,
Радилов А.С., 91,
Раднаева Л.Д., 234,
Разяпов А.З., 234,
Ракшун Я.В., 95,
Рапута В.Ф., 145,
Рахимова О.В., 236,
Ревельский А.И., 237,260,238,306,110,
Ревельский И.А., 110,238,306,260,320,
Ревенко А.Г., 239,301
Редькин А.Н., 85,123
Редькина Т.А., 203,
Ремизова М.Н., 204,
Рогожин А.А., 197,
Родин А.А., 296,
Родинков О. В., 186,240,240,
Родионов П.В., 345,
Родионова С.К., 70,
Родченков Г.М., 64,14
Романов В.А., 59,
Романова Е.И., 321,
Романова Н.Б., 106,
Романовская Г.И., 242,110
Ромашева Т.В., 165,244
Росин И.В., 29,
Рослова М.В. , 242,
Росляков А.А., 301,
Рощина И.А., 244,165
Рублинецкая Ю.В., 275,
Рудаков О.Б., 245,87,227,
Рудакова Л.В., 227,245
Руднев А.В., 246,341
Рудницкая А.М., 144,
Рудниченко Е.С., 155,
Рудой В.М., 102,
Русанова Т.Ю., 247,248
Русинов Г.Л., 181,
Рыжкова Е.А., 249,
Рындина Е.С., 250,
Рябенко В.С., 251,
Рябов Е.А., 154,
Рябцев С.В., 331,
Рясенский С.С. , 252,
Саввин С.Б., 98,151,253,
Савельева Е.И., 210,132,91,301
Савинова Е.Н., 286,
Савонина Е.Ю. , 254,279,254,
Савченко Л.Н., 130,
Савчук С.А., 133,255,256,
Садовников А.А., 336,
Садырбаева Т.Ж., 257,
Сайбаталова Е.В., 258,
Салангина Е.А., 197,
Салихджанова Р.М.-Ф.,93,
Самарина Т.О., 259,

Самбуева О.Б., 276,
Саморукова М.А., 222,
Самохин А.Н., 274,
Самохин А.С., 260,
Санникова Н.Ю., 157,156
Сапрыкин А.И., 318,261,177,
Сараева А.Е., 262,
Саранчина Н.В., 262,75
Саушкина А.С., 130,
Светлов Д.А., 265,142,264,
Свешников П.Г., 308,
Свешников П.Г., 117,
Седых Э.М., 289,102
Селеменев В.Ф., 227,245,127,137
Селифонова Е.И., 161,266
Семенистая Е.Н., 64,
Семенов В.., , 265,
Семенов В.Г., 218,68
Семенова М.С., 109,
Сёмов М.П., 236,
Сенин В.Г., 253,
Сергиенко А.И., 330,
Сердюк Т.М., 18,
Серегина И.Ф., 296,307
Сидельников А. В., 268,267
Сидорова А.А., 198,268,269,
Сизых Ю.И., 301,
Силкис Э.Г, 286,270,274,
Симакова О.Е., 147,
Симанова С.А., 272,271
Синицын М.Ю., 48,
Ситникова Н.А., 273,
Скрипкин А.М., 59,274
Скутина А.В., 274,
Слепушкин В.В., 275,
Слепченко Г.Б., 226,
Слижов Ю.Г., 276,
Смагунова А.Н., 277,
Смирнов В.В., 334,
Смирнов И.П., 195,278
Смирнов П.В., 205,
Смирнова В.Б., 70,
Смирнова Н.Н., 54,
Смирнова Т.И., 290,
Снесарев С.В., 167,
Соболева В.К., 201,
Созин А.Ю., 163,
Соин Ал.В., 184,279
Соколова М.Д. , 280,
Солнцев С.А., 281,
Соловьев Н.Д., 128,
Солодовниченко В.С., 282,
Сорока Г.Г., 185,
Сорокина Н.М., 294,
Сохраняева А.С., 284,
Спиваков Б.Я., 180,
Спрыгин Г.С., 283,
Ставровский Д.Б., 37,39,40,38,42,41
Станкевич А.С., 270,
Статкус М.А., 284,
Степанова А.В., 164,
Стожко Н.Ю., 62,233
Столяров И.Н., 215,
Стрекаловский В.Н., 284,170
Струкова Е.Г., 285,
Субботина К.А., 53,
Сукач Ю.С., 286,
Сумина Е. Г., 31,
Сурмелева К.В., 113,204
Суслопаров Д.А., 59,
Сутурин А.Н., 258,
Суханов А.В., 262,75
Суханов П.Т., 157,158,156,
Сысоев А.А., 325,77
Сычкова В.А., 50,
Тагильцев А.П., 288,
Тагильцева Е.А., 288,
Таказова Р.У., 54,
Тамбиев А.Х. , 289,
Тан Цзянань, 25,
Тарасов В.В., 322,
Татаринов А.А., 40,37
Тверитинова Ю.Г., 67,
Телегин Г.Ф., 123,85
Темердашев З.А., 90,
Темердашев З.А., 319,
Терешина И.В., 10,
Тимофеева Д.В., 291,
Титова Т.В., 293,292
Тихова В.Д., 303,
Тихомирова Т.И., 294,
Ткачева Н.И., 194,
Токарева О.С., 335,
Толкачева Л.Н., 290,
Тормышева Е.А., 295,
Торопченова Е.С., 205,
Торохин А.А., 296,
Торочешникова И.И., 296,
Трифонов Ю.И., 72,
Трофимова А.А. , 296,
Трофимова М.Е., 343,
Трубачев А.В., 322,
Трубачева Л.В. , 297,
Трунова В.А., 298,117
Туманова А.Н., 173,172
Туров Ю.П., 299,

Туховская Н.А., 131,
Тюрин Д.А., 286,
Уколов А.И., 210,301
Улахович Н.А., 171,
Урюпин А., 52,
Усолкин А.Н., 328,329
Ухова Н.Н. , 301,
Ушакова Л.С., 131,
Фабелинский Ю.И., 193,180
Фадеева В.П., 303,189
Файнер Н.И., 298,
Фальковская О.И., 10,
Фам Тхи Ле На , 304,
Фаттахова А.Н., 69,
Фаустова Ж.В. , 305,276
Федина П.А., 351,
Федосеева М.В., 238,306
Федотов П.С., 306,254,254,107
Федюнина Н.Н., 307,308
Феофанова М.А., 252,290
Фешин. Д.Б., 51,
Фигуровская В. Н., 317,259,21,
Филиппенко М.А., 102,
Филиппов М.Н., 20,
Финкельштейн А.Л., 239,
Фомина А.А., 70,
Фролов А.С., 325,
Фролов И.С., 325,
Халдеева Е.В., 171,
Хальзова С.А., 127,
Хамизов Р.Х., 88,
Хасанзянова А.А., 215,
Хаттатов В.У., 38,
Хвостиков В.А. , 309,
Химюк Я.Я. , 310,
Хлебникова Н.С., 91, 210
Хлопаев А.Г., 73,
Хлыстов О.М., 84,
Хомутова Е.Г, 112,312,311,312
Хомяков Ю.Ю., 325,
Хоффманн П.С., 298,
Хохлова И.В., 244,165
Хребтова С.С., 43,313
Хрычева А.Д., 315,314
Хусаенова А.Р., 335,
Цапко Ю.В., 291,
Царьков Д.С., 250,
Цепков М. Г., 317,
Цивадзе А.Ю., 328,329
Цизин Г.И., 209,284
Цимбалист В.Г., 187,
Цуканова Л.Е., 50,
Цыганков А.В., 214,
Цыганкова А.Р., 318,177
Цыганова Т.А., 160,
Цюпко Т.Г., 90,319
Цюрупа М.П., 206,
Чамян К.Р., 320,
Чарушин В.Н., 181,
Чаусов А.В., 320,43
Чебочаков Д.С., 145,
Чекалин Н.В., 154,
Челнокова И.А., 78,321
Чепелянский Д.А., 110,238
Черепанов И.С., 322,
Черкасов Р.А., 174,
Черкашина Т.Ю., 323,324
Чернецова Е.С., 306,325,238,
Чернин С.М, 40,38,41,37,42,
Чернова О.Ю., 163,
Чернова Р.К., 266,161
Черноусова Н.И., 351,
Чернышев Д.М., 325,
Черняк Е.И., 194,
Чеча О.А., 220,
Чибисова М.В., 326,
Чмиль В.Д., 327,
Чувилин А.Н., 195,
Чуланова Т.О., 73,
Чуранова Н.С., 54,
Чурилина Е.В., 157,
Чурин Б.В., 117,
Чурсина Л.Д., 178,
Чухланцева Е.В., 328,
Чухланцева Е.В., , 329,
Шабанова Е.В., 59,60
Шавинский А.А., 190,
Шавинский Б.М., 187,189
Шадринов Н.В., 280,
Шадская Ю.С., 73,
Шаззо Ю.К., 50,
Шайдарова Л.Г., 78,321
Шаповалов Ю.П., 40,38,41,39,42,37
Шаповалова Е.Н., 25,
Шапошник А.В., 331,330
Шапошник В.А., 58,332,304,
Шапошник Д.А., 331,
Шарапова В.Ю., 229,
Шацкая С.С., 333,
Шведене Н.В., 242,
Швец М.В., 327,
Швоева О.П., 98,
Шелепчиков А.А., 51,
Шелих А.А., 88,
Шелпакова А.С., 66,
Шелпакова И.Р., 318,

Шелудякова Л.А., 187,
Шеховцова Т.Н., 229,345
Шибаев С.С., 333,310
Шибаева Т.В., 333,334
Шипуло Е.В., 66,
Широкова В.И., 183,336,340,
Ширяев А.В., 39,
Ширяева В.Е., 168,
Ширяева О.А., 94,94,271,
Шишов А.Ю., 191,
Шкинев В.М., 341,250
Шматко Г.Р., 88,
Шнейдер Б.В., 342,
Шпигун Л.К., 114,251
Шпигун Л.К., 251,
Шпигун О.А., 136,136,314,
Штин С.А., 335,
Штыков С. Н., 31,15
Шубин Ю.В., 187,
Шубина С.Б., 343,
Шуняев К.Ю., 100,106
Щеглова Н.В., 230,344
Щербаков Е.Е., 125,
Энзингер В., 298,
Эпштейн Н.Б., 17,
Юнусов Ф.У., 136,
Юрасов Н.А., 248,
Яблоцкий К.В., 345,
Ягов В.В., 346,347
Якимов Е.В., 335,
Якимова Н. М., 139,
Якубовская Р.И., 102,
Янкина К.Ю., 228,
Ярошенко Д.В., 348,
Яснев И.М. , 349,
Ятлук Ю.Г., 222,
Яшин А.Я., 350,351,351,349
Яшин Я.И., 351,351,220,350
Яшкин С.Н., 352,265,353,142,264,
Яшкина Е.А., 352,353
Яшукова В.Н., 70