

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА
ИНСТИТУТ СПЕКТРОСКОПИИ РАН
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

**IV ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**
с международным участием

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ



**Краснодар
24 - 30 сентября 2023 г.**

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА
ИНСТИТУТ СПЕКТРОСКОПИИ РАН
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**IV ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
с международным участием**

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

**г. Краснодар
24 – 30 сентября 2023 г.**

УДК 543

**IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием
Краснодар, 24 – 30 сентября 2023 г.**

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Золотов Ю.А., академик РАН – почетный председатель
Большов М.А., д.ф.-м.н. – сопредседатель
Филиппов М.Н., д.ф.-м.н. – сопредседатель
Пупышев А.А., д.х.н. – зам. Председателя
Темердашев З.А., д.х.н. – зам. председателя
Киселева Н.В., к.х.н. – ученый секретарь
Барановская В.Б., д.х.н.
Буряк А.К., чл.-корр. РАН
Карандашев В.К., к.х.н.
Колотов В.П., чл.-корр. РАН
Лабусов В.А., д.т.н.
Лебедев А.Т., д.х.н.
Проскурнин М.А., д.х.н.
Ревенко А.Г., д.т.н.
Сапрыкин А.И., д.т.н.
Темердашев А.З., д.х.н.
Хамизов Р.Х., д.х.н.
Шпигун О.А., чл.-корр. РАН
Штыков С.Н., д.х.н.

Информационную поддержку конференции осуществляют:

Журнал аналитической химии



Международный журнал Molecules (MDPI)



Конференция проводится при финансовой поддержке:

**ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ»»; ООО «ВМК–Оптоэлектроника»;
ООО «Альгимед»; ООО «НПО «СПЕКТРОН»»; BioinnLabs;
ООО «Экросхим»; ООО «Мелитэк»; ООО «Энерголаб»;
ООО «ТД «ХИММЕД»»; ООО «Сибирские Аналитические
Системы»; ООО «Группа Ай–Эм–Си»; АО «ТВЭЛ»**

ISBN 978-5-9905792-9-3

<i>I ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТОДОВ АНАЛИТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ</i>	12
Барановская В.Б., Доронина М.С.....	12
Богомолов А.Ю.	13
Большов М.А.	14
Дзантиев Б.Б.	15
Ермолин М.С., Иванеев А.И., Федюнина Н.Н., Федотов П.С.....	16
Карандашев В.К., Лейкин А.Ю.	17
Кубракова И.В.....	18
Пупышев А.А.....	19
Савельева Е.И., Ленинский М.А., Каракашев Г.В.	20
Темердашев А.З., Азарян А.А., Гашимова Э.М.....	21
Штыков С.Н.	22
Штыков С.Н.	23
Юськина Е.А., Макаров Н.А., Хайдукова М.М., Панчук В.В., Кирсанов Д.О.....	24
<i>II МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ</i>	25
Аббуд М., Хорохордина Е.А., Хорохордин А.М., Рудаков О.Б.	25
Аширова В.И., Савинкова Т.Г., Штыков С.Н.	26
Баженова О.А., Саранчина Н.В., Гавриленко Н.А., Гавриленко М.А.....	27
Базарнов Е.В., Богомолов А.Ю.....	28
Базарнов Е.В., Богомолов А.Ю.....	29
Берестова Т.В., Гизатов Р.Р., Абдуллина Д.Р., Галимов М.Н., Мосалев П.О., Кузина Л.Г., Мустафин А.Г.	30
Блинова М.Н., Иванова Ю.А., Мусорина Т.Н., Темердашев З.А.....	31
Бойченко Е.С., Панченко А.В., Кирсанов Д.О.....	32
Бурмистрова Н.А., Пиденко П.С., Пресняков К.Ю.....	33
Бызова Н.А., Жердев А.В., Горбатов А.А., А.Г. Шевяков А.Г., Бикетов С.Ф., Дзантиев Б.Б.	34
Варыгина О.В., Чернова Р.К., Доронин С.Ю.....	35
Васильев В.Г., Шеремета А.В., Ивлев В.А., Горяинов С.В.	36
Васильева А.А., Холманских Д.Д., Горбунова М.В., Апяри В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.	37
Вершинин В.И.	38
Вершинин В.И., Власова И.В.	39
Ву Хоанг Иен, Выборный А.Ю., Коровкина А.О., Зяблов А.Н.	40
Гамзаева У.Г., Мирзаева Х.А.	41
Горшков А.Г., Григорьева Т.А., Кузьмин А.В.....	42
Деев В.А., Панчук В.В., Кирсанов Д.О.	43
Демидова А.С., Кузнецова Е.В., Казиминова К.О., Штыков С.Н.....	44
Дятлова Ю.А., Кенжегулов О.А., Тугарова А.В., Камнев А.А.	45
Ерина А.А., Бородулин В.Б., Ищенко А.А.	46
Зарубина А.О., Колесникова Т.С., Уфлянд И.Е.	47

Зуев Б.К., Волошина Е.С.	48
Казимилова К.О., Штыков С.Н.	49
Камнев А.А.	50
Као Ньят Линь, Зяблов А.Н.	51
Карташова Е.С., Данилов Д.А.	52
Кетруш Е.Ф., Мурсалов Р.К., Силаев Д.В., Русанова Т.Ю.	53
Колесникова Т.С., Горбунова М.О., Уфлянд И.Е., Зарубина А.О.	54
Колесникова Т.С., Горбунова М.О., Уфлянд И.Е.	55
Коншина Дж. Н., Лупанова И. А., Ефименко С. Е., Коншин В. В.	56
Коншина Дж.Н., Ельков Н. А., Лупанова И. А., Коншин В. В.	57
Коровкина А. О., Ву Хоанг Иен, Зяблов А. Н.	58
Костенко М.А., Петров Д.В., Зарипов А.Р.	59
Костюченко Ю.А., Богомоллов А.Ю.	60
Криночкин А.П., Словеснова Н.В., Минин А.С., Садиева Л.К., Тания О.С., Новиков А.С., Копчук Д.С., Валиева М.И., Штайц Я.К., Старновская Е.С., Слепухин П.А., Зырянов Г.В.	61
Кузнецова Е.В., Демидова А.С., Казимилова К.О., Штыков С.Н.	62
Кузнецова Н.А., Порхун В.И.	63
Кучменко Т.А., Умарханов Р.У., Копаева А.Г., Звягина О.В.	64
Леньшин А.С., Черноусова О.В., Евдокимов А.А.	65
Маркин А.В.	66
Маркина Н.Е., Маркин А.В.	67
Махова Т.М., Аржанухина А.И., Доронин С.Ю.	68
Мокшина Н.Я., Пахомова О.А., Иванчура П.В., Нечепоренко Д.А.	69
Нифталиев С.И., Кузнецова И.В., Губин А.С., Никифорова А.Д.	70
Новикова С.А., Насиров П.Д., Бондаренко Г.А., Грибова Е.Д.	71
Осинова Е.С., Лузенина Л.А., Александрова Д.А., Баберкина Е.П., Шалтаева Ю.Р., Беляков В.В.	72
Османова М.М., Тихомирова Т.И., Мирзаева Х.А.	73
Петров Д.В., Матросов И.И., Зарипов А.Р.	74
Почивалов А.С., Булатов А.В.	75
Рудакова Л.В., Никитина Т.Н., Ветрова Е.Н., Аббуд М., Рудаков О.Б.	76
Сафронова А.С., Маслов М.А., Горбунова М.В., Апяри В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.	77
Синицын Д.А., Богомоллов А.Ю.	78
Скоробогатов Е.В., Беклемишев М.К.	79
Смирнова Т.Д., Данилина Т.Ю., Сумина Е.Г.	80
Смирнова Т.Д., Данилина Т.Г.	81
Соколова Т.А., Тумская А.В., Косырева И.В., Доронин С.Ю.	82
Соколова Т.А., Косырева И.В., Доронин С.Ю.	83
Суркова А.А., Бойченко Е.С.	84
Тания О.С., Словеснова Н.В., Валиева М.И., Старновская Е.С., Копчук Д.С., Зырянов Г.В., Чупахин О.Н.	85
Таныкова Н.Г., Петрова Ю.Ю., Спасенных М.Ю.	86

Терентьев Т.А., Горбунова М.В., Апяри В.В., Дмитриенко С.Г.....	87
Тивилева М.И., Бобровников С.М., Аксенов В.А., Кихтенко А.В., Грузнов В.М.....	88
Тихомирова Т.И., Ковалев С.В., Апяри В.В.....	89
Тугарова А. В., Владимирова А.А., Дятлова Ю.А., Камнев А.А.....	90
Тюнина Ю.А., Юрасов Н.А., Штыков С.Н.	91
Увайсова С.М., Бабуев М.А., Дамыров У.М.	92
Фурлетов А.А., Апяри В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.	93
Чаш-оол Н.Н., Буйко О.В., Лосев В.Н.	94
Чеботарева Е.А., Цыгулёва Э.И., Доронин С.Ю.	95
Чупрынина Д.А., Вакуленко В.В., Коншина Дж.Н.....	96
Чупрынина Д.А., Коробкина З.С., Коншина Дж.Н.....	97
Шалабай С.А., Юрасов Н.А., Штыков С.Н.....	98
Шеремета А.В., Ивлев В.А., Горяинов С.В., Муртазина А.А., Полухина А.Я., Миридонова Л.А., Васильев В.Г.....	99
Шестопалова Н.Б., Фомина Ю.А.	100
Шик А.В., Беклемишев М.К.....	101
III МЕТОДЫ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА (АБСОРБЦИОННЫЙ, ЭМИССИОННЫЙ, ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ)	102
Абдрашитова И.В., Статкус М.А., Ениосова Н.В.....	102
Аканова Г.Ж., Исмаилова А.Г., Злобина Е.В., Камысбаев Д.Х.....	103
Архипенко А.А., Барановская В.Б.	104
Архипенко А.А., Короткова Н.А., Шевченко А.С., Барановская В.Б.....	105
Бахвалов А.С., Бахвалова Е.В., Архипов С.Н.....	106
Белозерова А.А., Майорова А.В., Бардина М.Н.	107
Бухбиндер Г.Л.	108
Васильева И.Е., Шабанова Е.В.	109
Галицкая О.А., Темердашев З.А., Большов М.А.	110
Грачев С.А., Филиппова Ю.Н., Сарханова А.А.	111
Грачев С.А., Филиппова Ю.Н., Сарханова А.А., Третьяков А.В., Амелин В.Г.....	112
Гребнева-Балюк О.Н., Киселева М.С., Кубракова И.В.	113
Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Медведев Н.С., Сапрыкин А.И.....	114
Догадкин Д.Н., Громяк И.Н., Голубев Ф.В., Тюрин Д.А., Колотов В.П. ..	115
Доржиева А.М., Зарубина О.В., Романова А.С.....	116
Дудик С.Л., Калинин Б.Д., Речинский А.А., Савельев С.К., Сергеев Ю.И.	117
Дудик С.Л., Калинин Б.Д., Речинский А.А., Савельев С.К., Сергеев Ю.И.	118
Жиличева А.Н., Пашкова Г.В., Чубаров В.М., Мальцев А.С.....	119
Жилкина А.В., Громяк И.Н., Тюрин Д.А., Сибрина М.А.....	120
Захарченко Е.А., Торопченнова Е.С., Жилкина А.В., Хлуднева А.О., Рыженкова М.А., Тюрин Д.А., Догадкин Д.Н., Колотов В.П.....	121
Зубричева Д.В., Тихова В.Д., Ткачев А.В.	122

Зуев Б.К., Дудченко В.А.....	123
Игошева В.С., Киселева Д.В.	124
Ищенко А.А., Лазов М.А., Миронова Е.В., Путин А.Ю.....	125
Ищенко А.А., Лазов М.А., Миронова Е.В.	126
Казин В.И., Захарченко Е.А., Догадкин Д.Н., Жилкина А.В., Громяк И.Н., Колотов В.П.	127
Калинин Б.Д.	128
Калинин Б.Д.	129
Каримова Т.А., Бухбиндер Г.Л., Качин С.В.	130
Киселева Д.В., Шагалов Е.С., Окунева Т.Г., Солошенко Н.Г., Панкрушина Е.А., Рянская А.Д., Хорькова А.Н., Данилов Д.А.....	131
Киселева Д.В., Фокина А.К., Игошева В.С.....	132
Козлов А.С., Куминова Я.В., Филичкина В.А., Филиппов М.Н.	133
Колотов В.П.	134
Комин О.В., Пелипасов О.В.....	135
Копейко Е.С., Бурылин М.Ю., Костюченко Е.С.	136
Короткова Н.А., Петрова К.В., Барановская В.Б., Архипенко А.А.....	137
Кузьмина Т.Г., Ромашова Т.В., Тронева М.А., Хохлова И.В.....	138
Кузьмина Т.Г., Ромашова Т.В., Тронева М.А., Хохлова И.В.....	139
Лаврова В.Д., Статкус М.А., Абдрашитова И.В., Петрова М.А., Зверева А.М., Филатова Д.Г.....	140
Лебедева Л.М., Смирнова С.В.....	141
Лепилина М.Ю., Якубенко Е.В., Ермолаева Т.Н.	142
Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Кубрина Е.Д.	143
Мальцев А.С., Жиличева А.Н., Пашкова Г.В.....	144
Медведев Н.С., Сапрыкин А.И.	145
Мухамедова М.М., Чубаров В.М., Пашкова Г.В., Мальцев А.С., Статкус М.А., Ревенко А.Г.	146
Панчук В.В., Петров Ю.Ю., Кирсанов Д.О.....	147
Панчук В.В., Семенов В.Г., Кирсанов Д.О.	148
Пашкова Г.В., Ревенко А.Г.....	149
Пелипасов О.В., Лабусов В.А., Комин О.В., Скоробогатов Д.Н., Зарубин И.А., Семенов З.В., Селюнин Д.О., Саушкин М.С., Боровиков В.М.	150
Петракова С.Ю., Тихова В.Д.....	151
Печищев И.В., Абрамов А.В., Уланова О.Д., Шихалеева М.А., Буньков Г.М.	152
Пухова О.Е., Васекина Т.Ф.....	153
Пьянкова Л.А., Леванова О.В., Антонова А.А., Букин К.В.	154
Ревенко А.Г., Пашкова Г.В.....	155
Рыбакова А.Д., Киселева Д.В., Окунева Т.Г., Шагалов Е.С.	156
Рядно Э.Г., Васильева Л.В., Васильев А.М.	157
Рядно Э.Г., Васильева Л.В., Васильев А.М.	158
Рядно Э.Г., Васильева Л.В., Васильев А.М.	159

Савинов С.С., Тлеужанова Р.Д., Разживин А.В., Баранов И.М.	160
Сапрыкин А.И.	161
Селивановс З., Кирсанов Д.О., Панчук В.В.	162
Сибрина М.А., Жилкина А.В., Тюрин Д.А., Догадкин Д.Н., Колотов В.П.	163
Спевак Р.А., Лисиенко М.Д., Васильева Н.Л.	164
Темердашев З.А., Абакумов П.Г., Абакумова Д.Д.	165
Темердашев З.А., Абакумов П.Г., Червонная Т.А.	166
Тимаков И.С., Гребенев В.В., Коморников В.А.	167
Туртин Д.В., Степович М.А., Калманович В.В.	168
Тютюнник О.А., Набиуллина С.Н., Кубракова И.В.	169
Филиппов М.Н., Степович М.А.	170
Хамизов Р.Х., Долгоносоев А.М., Фокина О.В., Колотилина Н.К.	171
Хлуднева А.О., Захарченко Е.А., Жилкина А.В., Догадкин Д.Н., Тюрин Д.А., Колотов В.П.	172
Цыганкова А.Р., Гусельникова Т.Я., Петрова Н.И.	173
Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л., Скорникова С.А., Подкорытова А.А.	174
Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л.	175
Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Зак А.А.	176
Шипко М.Н., Хлюстова А.В., Степович М.А., Агафонов А.В., Калажиков З.Х., Калажиков Х.Х., Сироткин Н.А., Вирюс А.А., Костишин В.Г., Савченко Е.С.	177
Шихалеева М.А., Абрамов А.В., Печищев И.В.	178
Якубенко Е.В., Пробенкова Э.А., Орехова Ю.Н., Ермолаева Т.Н.	179
<i>IV МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ</i>	180
Басханова С.Н., Москалева Н.Е., Апполонова С.А.	180
Бекетов В.И., Зоров Н.Б., Бельков М.В., Першукевич П.П., Ланин С.Н., Нестеренко П.Н.	181
Беляков М.В., Ленинский М.А., Каракашев Г.В., Савельева Е.И.	182
Бессонова Е.А., Арасланова А.Т., Лазаретова А.Д., Карцова Л.А.	183
Браун А.В., Близнюк У.А., Борщеговская П.Ю., Ипатова В.С., Хмелевский О.Ю., Черняев А.П., Родин И.А.	184
Булгаков Т.В., Ишутенко Г.В., Полосин А.В., Постников П.В., Мочалова Е.С.	185
Буряк А.К.	186
Вдовина Г.И., Павлова Л.В.	187
Вокуев М.Ф., Байгильдиев Т.М., Браун А.В., Рыбальченко И.В., Родин И.А.	188
Гашимова Э.М., Темердашев А.З., Порханов В.А., Поляков И.С., Перунов Д.В.	189
Гречников А.А., Тимакова С.И., Кравец К.Ю., Симановский Я.О.	190
Губин А.С., Суханов П.Т., Кушнир А.А.	191
Гуськов В.Ю., Мухаметзянов Т.А.	192

Данилов Д.А., Хорькова А.Н., Малышев А.Н., Киселёва Д.В.	193
Дмитриева Е.В., Темердашев А.З., Гашимова Э.М., Азарян А.А.	194
Довгая П.А., Червонная Т.А., Мусорина Т.Н., Корпакова И.Г.	195
Иванова Ю.П.	196
Ильюшенкова В.В., Зименс М.Е., Топольян А.П., Борисов Р.С.	197
Ипатова В.С., Близнюк У.А., Болотник Т.А., Борщеговская П.Ю., Родин И.А., Хмелевский О.Ю., Черняев А.П., Юров Д.С.	198
Карпицкий Д.А., Бессонова Е.А., Шишов А.Ю., Карцова Л.А.	199
Кессених Е.Д., Мурашко Е.А., Дубровский Я.А.	200
Косяков Д.С.	201
Малицкая Т.Ю., Азарян А.А., Темердашев А.З., Дмитриева Е.В.	202
Малышев А.Н., Данилов Д.А., Хорькова А.Н., Ильичев Д.В.	203
Мурашко Е.А., Кессених Е.Д., Дубровский Я.А.	204
Мысина Ю.С., Испирян А.З., Батов И.В., Нестеренко И.С.	205
Назарова Д.В., Виницкая Е.А., Темердашев З.А., Киселева Н.В.	206
Небесская А.П., Канатьева А.Ю., Юшкин А.А.	207
Никонова А.А., Рохин А.В., Чиндявская А.Н., Апрелькова Н.Ф., Королёва Г.Н., Пройдаков А.Г., Рохина Е.Ф., Ханаев И.В., Воробьёва С.С., Дылгерова С.Д.	208
Онучина А.А., Фалёва А.В., Ульяновский Н.В., Косяков Д.С.	209
Пиковской И.И., Косяков Д.С.	210
Платонов И.А., Минахметов Р.А., Брыксин А.С.	211
Полосин А.В., Ишутенко Г.В., Постников П.В., Денисова Д.О., Мочалова Е.С.	212
Родин И.А., Беклемишев М.К., Болотник Т.А., Браун А.В., Близнюк У.А., Борщеговская П.Ю., Ипатова В.С., Хмелевский О.Ю., Черняев А.П., Юров Д.С.	213
Рудаков Я.О., Селеменев В.Ф., Хорохордин А.М., Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А.	214
Рыбальченко И.В., Лисовой А.О., Григорьев А.М.	215
Савельева Н.Б., Ишутенко Г.В., Полосин А.В., Постников П.В., Мочалова Е.С.	216
Савицкий М. В., Москалева Н.Е., Апполонова С.А.	217
Сорокин А.В., Некрасов Д.Ю., Батов И.В., Жедулов А.Е., Сухова Т.М., Мамедова Е.И.	218
Ставрианиди А.Н., Колмаков И.Г., Оловянишников А.Р., Шпигун О.А., Буряк А.К.	219
Сыпко К.С., Губин А.С., Суханов П.Т., Кушнир А.А.	220
Тимакова С.И., Симакина Я.И., Кравец К.Ю., Гречников А.А.	221
Тимченко Ю.В., Апенкина А.В., Смоленков А.Д., Пирогов А.В.	222
Туров Ю.П., Гузняева М.Ю., Лазарев Д.А.	223
Удалов А.В., Черепанова Н.Д., Пушкин С.В., Якухнов С.А., Юнин М.А.	224
Фролова А.В., Вокуев М.Ф., Родин И.А.	225
Хрисанфов М.Д., Матюшин Д.Д., Самохин А.С.	226

Цурков Н.А., Фролов В.И., Ханбеков И.Ф.	227
Черепанова Н. Д., Удалов А. В., Юнин М. А.....	228
Чубукина Т.К., Темердашев З.А., Петренко Ю.А., Виницкая Е.А., Киселева Н.В.	229
Шевень Д.Г., Первухин В.В.	230
Юнин М.А., Касаткина М.А., Крапивин Б.Н., Ситикова В.А., Терскова А.П., Удалов А.В.	231
Юнин М.А., Черепанова Н.Д., Касаткина М.А., Терскова А.П., Удалов А.В.	232
V АНАЛИЗ РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ	233
Абакумов А.Г., Каунова А.А., Абакумов П.Г., Гипич Е.Ю.....	233
Абакумов А.Г., Темердашев З.А., Каунова А.А., Халяфян А.А.	234
Амосова А.А., Чубаров В.М., Мальцев А.С., Просекин С.Н.....	235
Асабин Д.А., Новикова С.А., Касимцева К.С., Грибова Е.Д.....	236
Афанасьев А.О., Подолина Е.А., Ханина М.А., Лежнина М.Г.	237
Бабинцева М.В., Карпухин А.К., Пудовкина С.А., Репина А.С., Занозин И.Ю.	238
Брагина С.К., Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Гавриленко М.А.	239
Буряков И.А., Буряков Т.И.	240
Гоганов А.Д., Лукьянченко Е.М.....	241
Горбунков В.И., Шалай В.В.	242
Громов О.Б., Утробин Д.В.....	243
Громяк И.Н., Догадкин Д.Н., Голубев Ф.В., Колотов В.П.	244
Занозина И.И., Карпухин А.К., Бабинцева М.В., Занозин И.Ю.	245
Зубрицкая Я.В., Авдюхина В.М., Борщegovская П.Ю., Золотов С.А., Родин И.А., Черняев А.П., Шик А.В., Близнюк У.А., Беклемишев М.К..	246
Изосимова О.Н., Горшков А.Г.	247
Ишутенко Г.В., Полосин А.В., Постников П.В., Воробьева А.С., Шидова А.А., Шаломова Е.Е., Мочалова Е.С.	248
Костина А.С., Темердашев З.А., Колычев И.А.	249
Кустова О.В., Букин Ю.С., Горшков А.Г.	250
Кучменко Т.А., Умарханов Р.У., Вандышев Д.Ю., Скориков В.Н., Ягов В.В.	251
Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Грубцова К.А.	252
Мамаева П.В., Сафронова А.С., Ле-Дейген И.М., Кудряшова Е.В.....	253
Межевая Л.Ю., Кошель Е.С., Короткова Н.А., Ишмаметов Д.А.....	254
Метелица С.И., Мазняк Н.В., Бородина Е.В.	255
Овсепян С.К., Мусорина Т.Н., Темердашев З.А.	256
Осипов А.Л., Губанова С.А.....	257
Осипов К., Панюкова Д.И., Марютина Т.А.	258
Платонов И.А., Аникина М.А.	259
Пожидаев В.М., Камаев А.В., Лобода А.Ю., Терещенко Е.Ю., Хайретдинова Э.А., Яцишина Е.Б.....	260
Рамазанов А.Ш., Зейналов Р.З., Алимова Д.Н., Магомедов К.Э.....	261

Симакина Я.И., Тимакова С.И., Арабова З.М., Михайлова А.В., Фабелинский Ю.И.....	262
Спрыгин Г.С., Григорович К.В., Фельдман Ю.К., Румянцева С.Б., Морозов А.О.	263
Султанова Д.Т., Балаева Ш.А., Рамазанов А. Ш.	264
Усачев С.М., Кукина О.Б., Ками К.	265
Фокина А.К., Киселева Д.В., Окунева Т.Г., Шагалов Е.С., Панкрушина Е.А., Рянская А.Д.....	266
Цюпко Т.Г., Гущаева К.С., Воронова О.Б., Галай Е.Ф.	267
Якубенко Е.В., Лепилина М.Ю., Орехова Ю.Н., Щеренкова И.С., Томилина Е.А., Пробенкова Э.А., Ермолаева Т.Н.....	268
Громяк И.Н., Догадкин Д.Н., Долгоносков А.А., Колотов В.П.	269
Громяк И.Н., Куликова С.А., Винокуров С.Е., Колотов В.П.	270

Дорогие коллеги!

С 1930-х годов и до относительно недавнего времени слова «спектральный анализ» означали у нас в стране лишь анализ атомно-эмиссионный; в те времена довольно широко применялись и спектрофотометрия, но ее под термин «спектральный анализ» почему-то не подводили. С 1960–1970 годов стали внедрять атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентные методы, термин «спектроскопические» (в большинстве случаев правильное – «спектрометрические») вытеснил термин «спектральный» и теперь означает всю совокупность аналитических методов, базирующихся на электромагнитном спектре – от гамма-лучей до радиоволн, от гамма-спектрометрии до ЯМР и ЭПР. Масс-спектрометрия, не опирающаяся на электромагнитный спектр, к спектроскопическим методам не относится, но для аналитика, занимающегося элементным анализом в варианте МС-ИСП, оказывается – в прикладном смысле, по решаемым задачам – очень близкой к истинно спектрометрическому методу АЭС-ИСП. Поэтому на конференциях по аналитической химии МС-ИСП рассматривают в обиходе спектроскопических методов.

Дерево спектроскопических методов продолжало выбрасывать все новые и новые ветви. Лазеры, начиная с 1960-х годов, не только коренным образом расширили аналитические возможности некоторых спектроскопических методов (как, например, спектроскопии комбинационного рассеяния, СКР), но и позволили создать новые методы. Развились методы термической спектроскопии, родились ЛИЭС – лазерно-ионизационная эмиссионная спектроскопия и другие лазерные методы. В той же СКР на рубеже веков появился вариант со «стимулирующей поверхностью» (SERS, гигантское КР). Инфракрасная спектроскопия в варианте использования ближней области (БИК) дала возможность определять разные макрокомпоненты практически без пробоподготовки образцов. Завоевывает позиции рентгенофлуоресцентная спектрометрия с полным внешним отражением. К сожалению, в отличие, скажем, от БИК, для РФА-ПВО мы не можем похвалиться отечественными приборами (как, впрочем, и для ряда других спектроскопических методов).

Поля спектроскопических методов возделывают химики, физики, представители технических наук; так повелось с совместных работ химика Бунзена и физика Кирхгофа. Вот уже здесь точно аналитическая химия стала аналитикой. В рентгеновских методах наши доктора наук в основном – технических наук; среди ведущих специалистов по АЭС много докторов физико-математических наук; спектрофотометристы обычно химики. Прочный союз. Прочность эту (продуктивность взаимодействия!) демонстрируют и наши конференции по аналитической спектроскопии.

Продемонстрирует и эта, четвертая, конференция. Я желаю всем ее участникам новых достижений, здоровья и благополучия.

*Академик Золотов Ю.А.,
Председатель Научного совета РАН по аналитической химии*

I ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТОДОВ АНАЛИТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Актуальные тенденции и проблемы в атомно-абсорбционной спектроскопии

Барановская В.Б., Доронина М.С.

Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской Академии Наук (ИОНХ РАН), г. Москва

baranovskaya@list.ru

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) - востребованный и распространенный метод анализа, обладающий высокой точностью и чувствительностью. В определенный период времени появление атомно-эмиссионных и масс-спектральных методов с индуктивно связанной плазмой практически вытеснили ААС из арсенала аналитических лабораторий. Новый всплеск научного и практического интереса к ААС произошел в связи с созданием атомно-абсорбционного спектрометра с источником непрерывного спектра (ААС-ИНС)¹.

Исследованию методических возможностей и ограничений метода ААС-ИНС посвящен ряд оригинальных и обзорных статей в области пищевых, фармацевтических и медико-биологических объектов, объектов окружающей среды, нефти и нефтепродуктов. Однако применительно к перспективным материалам, например, на основе редкоземельных металлов, информации в литературе крайне мало. В целом, обзор актуальных публикаций, посвященных развитию метода ААС-ИНС, показал основное направление исследований, включающее изучение особенностей прямого анализа твердых образцов различного состава, совершенствование подхода к многоэлементному одновременному анализу, а также развитие молекулярного ААС-ИНС. В докладе также будут представлены результаты исследований с использованием уникального прибора российского производства фирмы ВМК-Оптоэлектроника «Гранд-ААС» в ИОНХ РАН и показаны перспективы дальнейшего развития работ с его участием.

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00180-П).

Библиографические ссылки

1. Eskina V.V., Baranovskaya V.B., Karpov Y.A., Filatova D.G. High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry: a review of current applications.//Russian Chemical Bulletin. 2020. Т. 69. № 1. С. 1-16

Оптические мультисенсорные системы в аналитической спектроскопии

Богомолов А.Ю.

Самарский государственный технический университет, г. Самара

a.bogomolov@mail.ru

Оптические мультисенсорные системы (ОМС) – это специализированные анализаторы нового типа, занимающие промежуточное положение между фотометрическими сенсорами и лабораторными спектрометрами. При этом обычно используют небольшое число сенсорных каналов, в общем случае широких, например, регистрирующих суммарное поглощение на выбранных спектральных интервалах. Ожидаемый недостаток селективности компенсируется применением методов хемометрики, которые применяют не только для анализа данных и построения прогностических моделей, но и на этапе создания мультисенсорной системы, в частности, для планирования эксперимента и оптимизации каналов. Оптические мультисенсорные анализаторы предназначены для решения многих задач определения как индивидуальных веществ, так и обобщенных химических показателей.

В докладе показаны основные отличия ОМС от традиционной лабораторной спектроскопии, рассмотрены тенденции развития мультисенсорного подхода в оптическом спектральном анализе. Приведены примеры действующих ОМС и исследований в различных практических областях, иллюстрирующие их огромный потенциал в современной аналитической химии.

Аналитика и диагностика с перестраиваемыми диодными лазерами.

Большов М.А.

Институт спектроскопии РАН, г. Москва

mbolshov@mail.ru

Диодные лазеры (ДЛ) с перестраиваемой длиной волны излучения широко используются в самых разнообразных областях аналитической спектроскопии и в локальной и дистанционной диагностике. Основными достоинствами ДЛ являются: малая ширина линии излучения ($\sim 10 \text{ E-4 nm}$), достаточная для многих приложений средняя мощность излучения до 100 мВт, возможность быстрой перестройки длины волны (до 100 МГц), малая расходимость излучения, позволяющая транспортировать пучок лазера на большие расстояния, малые габариты, относительно небольшая стоимость. Эти достоинства обусловили успешное применение ДЛ для экологического мониторинга, контроля технологических процессов производства чистых веществ, дистанционного, бесконтактного определения параметров горячих и опасных зон, диагностики процессов горения в камерах внутреннего сгорания и в смешивающихся до- и сверхзвуковых потоках топлива и окислителя.

В докладе будут кратко описаны основные характеристики ДЛ, принципы их работы и методы получения конечной информации об исследуемых процессах. Наиболее распространенным вариантом использования ДЛ является абсорбционная спектроскопия (ДЛАС). Будут кратко рассмотрены различные варианты ДЛАС с прямым детектированием прошедшего через среду лазерного излучения и различные варианты модуляционной спектроскопии, а также обсуждены достоинства и недостатки различных вариантов ДЛАС. Будут приведены основные примеры использования ДЛ: определение примесных молекулярных компонентов газовых смесей при производстве чистых газов, скрининговая диагностика заболеваний по выдыхаемому воздуху пациента, детектирование утечек газов на магистральных трубопроводах, бесконтактное определение температуры и давления в различных зонах горения.

Спектрометрические биоаналитические системы с использованием наночастиц

Дзантиев Б.Б.

*Институт биохимии им. А.Н. Баха, ФИЦ Биотехнологии РАН, г. Москва
dzantiev@inbi.ras.ru*

Наночастицы являются эффективными носителями для специфических реагентов и маркерами в биоаналитических системах. Существующее разнообразие наночастиц позволяет использовать фотометрические и флуориметрические измерения для выявления модификации поверхности наночастиц и их включения в различные межмолекулярные комплексы. Однако чтобы применять взаимодействия с участием наночастиц и рецепторных молекул в аналитических системах с высокой чувствительностью и воспроизводимостью, необходимо изучение закономерностей оптических изменений, описание их связи с размерами и формой используемых наночастиц, составом комплексов наночастица–рецептор. В сообщении рассмотрены различные группы спектрометрических биоаналитических систем с использованием наночастиц, принципы их функционирования и задачи новых разработок.

Охарактеризованы наночастицы разного состава, размеров и формы, их оптические свойства, включение в выявляемые специфические комплексы и возможности применения как оптических маркеров. Сопоставлено выявление комплексов целевых аналитов со специфическими антителами, мечеными разными видами наночастиц и их комплексами, в мембранных аналитических системах. Рассмотрены аналитические системы, основанные на агрегации модифицированных рецепторными молекулами наночастиц, происходящей при связывании аналита и вызывающей сдвиг спектров поглощения. Охарактеризована реализация при специфическом комплексообразовании переноса энергии между флуорофором и наночастицей, позволяющая оценивать содержание аналита в пробе по изменению флуоресценции. Важным преимуществом этих систем является проведение тестирования в одну стадию, без добавления дополнительных реагентов и разделения продуктов аналитических взаимодействий.

Данные взаимодействия исследованы для низкомолекулярных (ионы тяжелых металлов, микотоксины, антибиотики), высокомолекулярных (белки – диагностические биомаркеры) и крупных корпускулярных (клетки микроорганизмов, вирусы) аналитов в сочетании с антителами и аптамерами в качестве биорецепторных молекул. Сопоставлены разные препараты модифицированных наночастиц, установлены требования к их размерным характеристикам и составу при биоаналитическом применении. Проанализированы теоретические ограничения пределов обнаружения аналитов при фотометрической регистрации агрегации наночастиц и при использовании наночастиц как оптических маркеров в мембранных тестах, способы преодоления этих ограничений с помощью дополнительных реагентов. Изучено применение Рамановской спектроскопии для высокочувствительного спектрометрического выявления различных соединений. Рассмотрены результаты апробации разработанных биоаналитических систем при контроле проб природной и питьевой воды, сельскохозяйственной продукции, продуктов питания, а также в медицинской диагностике.

Работы выполнены при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант 19-14-00370).

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой в режиме анализа единичных частиц: новые возможности для исследования наночастиц окружающей среды

Ермолин М.С., Иванеев А.И., Федюнина Н.Н., Федотов П.С.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва

nataliafedyunina@mail.ru

Наночастицы являются неотъемлемой частью окружающей среды, существуют на нашей планете испокон веков и присутствуют в пыли, вулканическом пепле и почве. Изучение химического состава и свойств наночастиц (НЧ) окружающей среды носит фундаментальный характер как при исследовании геохимических процессов их образования, так и при оценке роли НЧ в транспорте питательных и токсичных химических элементов в окружающей среде как на региональном, так и глобальном уровне. Вследствие своих уникальных физических и химических свойств, высокой подвижности в окружающей среде и проникающей способности в живые организмы НЧ требуют тщательного изучения, что напрямую связано с развитием новых аналитических подходов к их характеристике и анализу. Следует подчеркнуть, что форма нахождения токсичных элементов в НЧ определяет их поведение и транспорт в окружающей среде. Токсичные элементы в НЧ могут находиться как в адсорбированной форме, так и в форме отдельных соединений. Решение данной проблемы отчасти возможно при помощи метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в режиме анализа единичных частиц (МС-ИСП-ЕЧ).

МС-ИСП-ЕЧ позволяет анализировать сильноразбавленные суспензии НЧ и определять концентрацию и размер НЧ. В настоящее время МС-ИСП-ЕЧ активно используют для обнаружения и характеристики синтетических НЧ при решении исследовательских задач в различных областях науки. Метод МС-ИСП-ЕЧ также активно используют для обнаружения и изучения поведения синтетических НЧ в объектах окружающей среды, тогда как природные частицы незаслуженно остаются малоизученными.

В настоящей работе метод МС-ИСП-ЕЧ был применен для определения элементного состава и форм нахождения металлов и металлоидов в НЧ пепла вулканов Камчатки. В результате показано, что форма нахождения Ni, Zn, Ag, Cd, Tl, As, Pb, Bi, Te и Hg в НЧ пепла зависит от природы элемента и типа вулкана. В большинстве случаев данные металлы и металлоиды содержатся в НЧ пепла как в виде соединений, адсорбированных на поверхности пирокластических НЧ, так и в виде отдельных минеральных нанофаз. Согласно данным МС-ИСП-ЕЧ размер нанофаз металлов в НЧ пепла колеблется в диапазоне 9–74 нм.

При помощи метода МС-ИСП-ЕЧ также изучено распределение Pt и Pd между фракциями нано- и микрочастиц и водорастворимой фракцией дорожной пыли Москвы. Показано, что доля НЧ Pt и Pd в московской дорожной пыли составляет всего лишь 1.6–1.8%. Содержание водорастворимой фракции Pt и Pd колеблется в пределах 4–10%. Наибольшее количество Pt и Pd в московской дорожной пыли ассоциировано с фракцией микрочастиц (88–94%).

Таким образом, метод МС-ИСП-ЕЧ позволяет расширить возможности анализа НЧ и получить более детальную информацию о химическом составе НЧ, что важно при оценке их поведения в окружающей среде.

Современное состояние метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Карандашев В.К.¹, Лейкин А.Ю.²

¹Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, г. Черноголовка

²ООО «Группа Ай-Эм-Си», г. Москва, www.imc-systems.ru

karan@iptm.ru

На сегодняшний день метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) получил широкое распространение и стал одним из ведущих методов элементного и изотопного анализа в области аналитического контроля. В докладе представлено современное аппаратное оформление МС-ИСП, обсуждено состояние и перспективы развития, аналитические возможности и основные проблемы - матричные и спектральные влияния, ограничения, связанные с подготовкой образцов к анализу. Приведен краткий обзор литературы за последние три года, представлен анализ публикационной активности зарубежных и российских авторов в области МС-ИСП за этот период. Представлена информация о производителях и моделях спектрометров, доступных в РФ в настоящее время, проведен краткий анализ характеристик и конструктивных особенностей приборов.

Атомно-спектральные методы как инструмент исследования свойств и поведения наноразмерных магнитных материалов в биологических системах

Кубракова И.В.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва

Исследование поведения наноматериалов в биологических матрицах направлено главным образом на детальную характеристику их форм и преобразований, которым они могут подвергаться в естественных условиях. Проведение таких исследований требует применения наиболее совершенных аналитических методов; при определении наноматериалов в биообразцах эти требования удовлетворяются, прежде всего, с помощью спектрометрических методов, часто в сочетании с высокоэффективными методами разделения.

В докладе рассмотрены способы получения и виды магнитных наночастиц (МНЧ), перспективных для биомедицинских исследований. Обозначена связь строения и свойств частиц с областями их применения в медицинской диагностике и биоанализе. Особое внимание уделено МНЧ, содержащим благородные металлы в качестве биомаркеров или действующего вещества. Рассмотрены биомедицинские задачи, реализуемые с помощью МНЧ, и аналитические пути решения этих задач.

Обобщены данные о применении прямых и комбинированных атомно-спектральных методов (ETAAS, ICPMS, HRICPMS, spICPMS, scICPMS), в биомедицинских исследованиях. Рассмотрены экспериментальные подходы к изучению поведения и превращений МНЧ *in vitro* и *in vivo*. Подчеркнута ключевая роль пробоподготовки в экспериментальном моделировании поведения НЧ в биологических средах. Показаны особенности подготовки при определении растворенных и наноразмерных форм в биообъектах методами атомной спектроскопии. Оценены перспективы комплексных исследований поведения МНЧ в сложных биологических системах.

Книги по атомному спектральному анализу

Пупышев А.А.

Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург

pupyshev@gmail.com

В мировой научной литературе имеется огромное количество книг по различным направлениям атомного спектрального анализа, доступ к которым был малодоступен, а практически – недоступен для российского читателя. Окно возможностей доступа к этим книгам в форматах .pdf и .djvu приоткрылось в связи с развитием Интернета.

В докладе представлены примеры книг, ранжированных по различным направлениям атомного спектрального анализа: атомно-абсорбционная и атомно-флуоресцентная спектроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия с пламенем, дугой, искрой, индуктивно связанной плазмой, тлеющим разрядом и микроволновой плазмой, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, спектрометрия лазерной искры (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy), (Cavity-Ringdown Spectroscopy), таблицы и атласы атомных и ионных спектральных линий, а также молекулярных полос, приборное оснащение, спектрофизика и др. (рассмотрено более 5000 книг, временной интервал от 1870 г. до нашего времени - см. ниже пример). Все книги обзора реально присутствовали в Интернете и имели прямой доступ.



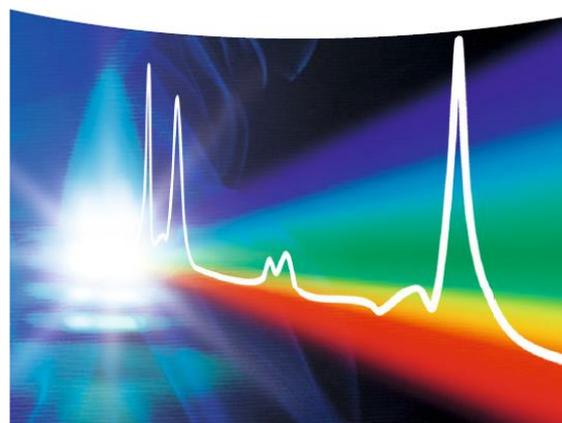
1870 г.

Joachim Nölte

ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker

Grundlagen, Methodenentwicklung,
Anwendungsbeispiele

Zweite Auflage



2021 г.

Молекулярная масс-спектрометрия в биоаналитических исследованиях

Савельева Е.И., Ленинский М.А., Каракашев Г.В.

НИИ Гигиены профпатологии и экологии человека ФМБА России, г. Санкт-Петербург

Высокоэффективная жидкостная хроматография в сочетании с тандемной масс-спектрометрией высокого разрешения (ВЭЖХ-МС/МС ВР) становится надежной альтернативой иммуноферментному анализу при определении биомолекул и их модификаций в сложных биологических образцах. ВЭЖХ-МС/МС ВР используется для целевого определения биомаркеров посредством валидированных методик, а также для скрининга потенциальных биомаркеров в рамках нецелевого подхода. Представляет интерес рассмотрение двух различных сценариев применения ВЭЖХ-МС/МС ВР для идентификации макромолекулярных аддуктов ксенобиотиков: 1) определение аддуктов известных ксенобиотиков с неустановленными биомолекулами и 2) определение аддуктов неизвестных веществ с известными белками в определенных сайтах связывания.

Сценарий 1) был реализован при поиске биомаркеров экспозиции микроскопических грибов и растений к сильным электрофилам. Информация о том, с какими белками и в каких локациях могут образовываться аддукты, отсутствовала. Химическое моделирование предлагало множество вариантов, экспериментальная перепроверка которых заняла бы годы. Мы отделили белковую часть биосубстратов, экспонированных ксенобиотиками, и провели гидролиз проназой. Детектирование аналитов в гидролизате проводилось в 2-х режимах. На этапе обнаружения применялось полное сканирование ионов в диапазоне m/z 70-1000. Анализ спектров выявил несколько ионов со значениями m/z , которые можно было отнести к аддуктам ксенобиотиков с цистеином, серином и тирозином. Затем анализ был проведен в режиме MRM с использованием более высокоэнергетической С-ловушки с диссоциацией, активированной соударениями, с целью получения ионов-продуктов, характерных для аддуктов тирозина, цистеина и серина. Диапазоны сканирования: m/z 50-345; m/z 50-275; m/z 50-265 для аддуктов тирозина, цистеина и серина соответственно. Для проназы не существует специфических сайтов расщепления, и получаемые пептидные сегменты являются случайными. Гипотезы для идентификации белков и сайтов образования ковалентных аддуктов, могут быть сформированы методами химического моделирования с высокой вероятностью и ограниченным набором альтернативных вариантов.

Сценарий 2) реализуется при использовании метода ВЭЖХ-МС/МС ВР в режиме «фрагментации всех ионов» (AIF) для идентификации фрагментов определенных биомолекул, модифицированных неизвестными ксенобиотиками. На первом этапе исследования проводили фрагментацию не конкретных ионов-предшественников, а всех ионов, попадающих в заданный диапазон массовых чисел. На втором этапе - обнаружение характерных для аддуктов определенных биомолекул продукт-ионов и устанавливали времена удерживания биомаркеров-кандидатов, после чего устанавливали соответствующие ионы-предшественники и формировали гипотезу о структуре ксенобиотика.

Методы масс-спектрометрии в биоаналитических исследованиях

Темердашев А.З., Азарян А.А., Гашимова Э.М.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
TemerdashevAZ@gmail.com

Современные биоаналитические исследования во-многих случаях требуют применения методов хроматографии и масс-спектрометрии, обеспечивающих высокую точность и надежность анализа. В зависимости от преследуемых целей, исследования могут носить как целевой, так и нецелевой характер. Однако немаловажным аспектом современных исследований становится минимизация возможностей возникновения ложноположительных результатов исследования. Отчасти, повышению надежности и точности, в этом случае, служат критерии FDA и WADA, позволяющие на этапе разработки биоаналитических методик принять во внимание ряд ключевых аспектов, сказывающихся на результатах исследования.

В докладе рассмотрены аспекты применения современных методов хроматомасс-спектрометрии в целях проведения биоаналитических исследований, включая способы подготовки проб к анализу, а также различные подходы к детектированию аналитов.

Особое внимание уделено нецелевому скринингу с использованием масс-спектрометрии высокого разрешения. Показано, что вариативность концентраций аналитов нередко влечет за собой необходимость адаптации схем пробоподготовки, что автоматически влечет за собой переход от подхода поиска «неизвестного в неизвестном» делает его «поиск частично известного в частично известном», так как любая схема пробоподготовки влечет за собой необходимость учета физико-химических свойств аналитов.

Показаны возможности и ограничения, связанные с инструментальными особенностями современного аналитического оборудования, отмечены перспективы дальнейшего развития направления как целевого, так и нецелевого скрининга.

Исследования проводились в рамках выполнения проекта Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22-13-20018 с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

Наноспектроскопия и наноаналитика – возможности, ограничения и перспективы

Штыков С.Н.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет

им. Н.Г.Чернышевского, г. Саратов

shtykovsn@mail.ru

Существует принципиальное различие между объемными материалами и наноматериалами (НМ), которое выражается в различии параметров, необходимых для их характеристики. Для первых надо знать их химический состав, структуру и концентрацию составляющих компонентов. НМ значительно более сложные объекты и для их характеристики требуется как химическая (состав, характеристики поверхности, массовая и/или числовая концентрация наночастиц, наличие в них примесей, растворимость, стабильность во времени), так и физическая (размер, распределение по размерам, форма, площадь и морфология поверхности, кристаллическая структура, агрегация во времени) информация. Классическая оптическая микроскопия из-за дифракции света не позволяет разделить два объекта, находящихся на расстоянии, меньшем, чем половина длины волны падающего света и решать эти проблемы. Наноспектроскопия – новое направление, которое объединяет методы спектроскопии, позволяющие исследовать или характеризовать объекты с нанометровым пространственным разрешением. Эти методы дают возможность преодолеть ограничения дифракционного барьера и исследовать фундаментальные явления в неорганических и биологических нанообъектах, наноматериалах, метаматериалах, межфазных поверхностях и тонких пленках, помогая решать проблемы в биомедицине, гетерогенном катализе, нанотехнологиях, преобразовании и хранении энергии, коррозии, химических и биохимических датчиках и сенсорах. В Европе в течение 5 лет работала программа COST Action "NanoSpectroscopy" (MP1302), объединявшая опыт 35 стран по всем аспектам наноспектроскопии в УФ/видимом/ближнем ИК диапазонах. Благодаря пониманию и контролю молекулярно-плазмонных взаимодействий были разработаны эффективные подходы к возбуждению, манипулированию, визуализации и анализу молекул. Эти достижения, в свою очередь, привели к появлению чувствительных аналитических инструментов и передовых нанопотонных устройств, таких как сверхчувствительное оптическое зондирование, спектроскопия комбинационного рассеяния с поверхностным плазмоном, флуоресценция с плазмонным усилением, наноразмерные лазеры, сверхбыстрая оптическая модуляция и плазмонно-стимулированная нанохимия. К наноспектроскопии относят методы комбинационного рассеяния с усилением на кончике кантилевера (TERS) и комбинационное рассеяние с усилением на поверхности (SERS), усиленную поверхность спектроскопию потерь энергии электронов (EELS) и ряд других, которые будут проанализированы в докладе.

Работа выполнена при поддержке РФФ, проект № 21-13-00267

Роль спектроскопии в характеристике, стандартизации, метрологии и создании образцов сравнения наноматериалов

Штыков С.Н.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет

им. Н.Г.Чернышевского, г. Саратов

shtykovsn@mail.ru

Существует принципиальное различие между объемными материалами и наноматериалами (НМ), которое выражается в различии параметров, необходимых для их характеристики. Для первых надо знать их химический состав, структуру и концентрацию составляющих компонентов. НМ значительно более сложные объекты и для их характеристики требуется как химическая (состав, характеристики поверхности, массовая и/или числовая концентрация наночастиц, наличие примесей, растворимость, стабильность во времени), так и физическая информация (размер, распределение по размерам, форма, площадь и морфология поверхности, кристаллическая структура, агрегация во времени). Это необходимо для обеспечения того, чтобы НМ с похожим составом, но с разными физическими свойствами, можно было отличить друг от друга. Выбор методов характеристики и анализа для конкретного НМ зависит от состава материала и среды, в которой он находится, а также области и цели применения. Для коммерческих НМ необходимы стандартные методы контроля их качества и методы межлабораторного сравнения в целях охраны окружающей среды, охраны труда и техники безопасности, а также для спецификаций материалов при их использовании потребителями. Необходимо расширение машиночитаемой системы IUPAC International Chemical Identifier (InChI) для идентификации наноматериалов. Первая версия InChI охватывает первоначальный набор свойств наноматериалов, включая состав, размер и форму, кристаллическую структуру и химию поверхности, но еще не включает динамические свойства, на которые влияет окружающая среда, такие как агрегация, растворение и образование белковых корон. Для общей характеристики НМ используют типичные методы объемного элементного анализа неорганических НМ такие как ААС, ИСП-ОЭС и ИСП-МС. Сочетание электронной микроскопии с такими методами как EDS или EELS дают информацию об элементах и структуре НМ и наряду с spICP-MS, позволяют определять состав отдельных частиц в сочетании с их размерами и формой. Для характеристики химического состава поверхности НМ, природы функциональных групп, структуры химических связей используют методы SIMS, XPS и ОЖЕ спектроскопии, а также такие наноспектроскопические методы, как TERS, SERS, SE-EELS в сканирующем просвечивающем электронном микроскопе (STEM). Будет дана информация о законодательных документах в области использования НМ, их метрологии, химическом составе выпускаемых образцов сравнения и документах ИСО. Особое внимание будет уделено особенностям определения наноматериалов в пищевых, фармацевтических, косметических объектах в сочетании с методами разделения и концентрирования.

Jan Labuda*, Jiří Barek, Zuzana Gajdosechova, Heidi Goenaga-Infante, Linda J. Johnston, Zoltan Mester and Sergei Shtykov Analytical chemistry of engineered nanomaterials: Part 1. Scope, regulation, legislation, and metrology (IUPAC Technical Report) <https://doi.org/10.1515/pac-2021-1001>

Регистрация спектров высокочастотного электрического тока в катушке индуктивности – новый способ химического анализа

Юськина Е.А.¹, Макаров Н.А.¹, Хайдукова М.М.², Панчук В.В.^{1,3}, Кирсанов Д.О.¹

¹*Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург*

²*Институт экспериментальной медицины, г. Санкт-Петербург*

³*Институт аналитического приборостроения РАН, г. Санкт-Петербург*

yuskina.k@yandex.ru

Актуальной задачей современной аналитической химии является анализ реальных объектов во внелабораторных условиях, при этом предпочтение отдается бесконтактным методам, позволяющим проводить анализ без пробоотбора и пробоподготовки. В настоящей работе предложен простой и недорогой детектор с широкими перспективами реального аналитического применения. Устройство основано на идеях высокочастотной бесконтактной кондуктометрии, которая активно изучалась в середине XX века, однако, вместо регистрации сигнала при определенной частоте тока, как это делалось в те годы, позволяет записывать целый спектр отклика на разных частотах. Устройство состоит из катушки индуктивности, подключенной к генератору высокочастотного электрического тока (4-114МГц). Образец в пластиковой пробирке вводится внутрь катушки и становится сердечником индуктора, при этом изменяются свойства электрического сигнала, проходящего через катушку. Подключенный к катушке приемник регистрирует спектр отклика, который сложным образом зависит от проводимости, диэлектрической проницаемости, поляризуемости образца, а также от его магнитных и емкостных свойств. Полученные спектры обрабатываются методами хемометрики для извлечения качественной и количественной информации об образцах. Катушка индуктивности может быть намотана на трубопроводы для реализации бесконтактных измерений в потоке. Время отклика детектора составляет менее 100 мс, что позволяет регистрировать сигнал в режиме реального времени, а также проводить динамические измерения в текучей среде. К настоящему времени уже показано, что такой вариант электрохимической спектроскопии позволяет различать между собой вещества с разными физико-химическими свойствами; позволяет проводить количественный анализ водных растворов неорганических солей; определять интегральные характеристики сложных многокомпонентных образцов (например, жирность молочных продуктов, содержание воды в смесях EtOH-H₂O); распознавать среды с культурами разных клеток и бактерий [1].

В докладе будут представлены наши последние результаты по исследованию применимости метода для различных аналитических задач.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФ №23-23-00114.

Библиографические ссылки

1. Yuskina E., Makarov N., Khaydukova M., Filatenkova T., Shamova O., Semenov V., Panchuk V., Kirsanov D. // *Analytical Chemistry*. 2022. V. 94 (35). P. 11978-11982.

II МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

Применение смартфона в контроле цвета цветной бумаги методом цифровой цветометрии

*Аббуд М., Хорохордина Е.А., Хорохордин А.М., Рудаков О.Б.
Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж
tohamedabbod7777@gmail.com*

Смартфоны активно применяют для решения аналитических задач методом цифровой цветометрии [1,2]. В качестве аналитического сигнала используют параметры цветности цифрового изображения, полученного в результате фотографирования анализируемого образца. В данной работе использовали цветовую модель RGB для изучения стойкости цветной бумаги под действием УФ-излучения. Образцы бумаги в течение от 5 до 60 мин облучали ультрафиолетом лампой кварцевой лампой «ОУФК-09», установленной на расстоянии 150 мм от бумаги, на этом же расстоянии получали цифровую фотографию бумаги. В качестве регистрирующего устройства выбрали Apple iPhone 7, графический процессор Apple A10 Fusion (4 ядра, 2 из которых работают на частоте 2,34 ГГц, 64-битная архитектура ARMv8-A), камера 12 Мп, видео 4К. Для регистрации и обработки снимков использовали бесплатное ПО Color Detector, размер 3,9 Мб, разработчик Raimon Gaspar Fernandez.. Цветную бумагу 2-х производителей (приобрели в торговой сети): 1 – бумага цветная двухсторонняя «Кошечка Мари», изготовитель филиал «Чеховский печатный двор» АО «Первая Образцовая Типография», 8 цветов (белый, красный, розовый, желтый, зеленый, голубой, коричневый и синий); 2 - бумага цветная двухсторонняя для детского творчества, изготовитель ООО «Хатбер М», 8 цветов (белый, красный, розовый, желтый, зеленый, голубой, коричневый и синий). Как показано в статье [3], для нивелирования погрешностей, обусловленных различающимися условиями съемки, целесообразно регистрировать относительные параметры цветности. Для этого выбрали в качестве эталона сравнения необлученную белую бумагу ($R_{ст}$, $G_{ст}$ и $B_{ст}$). Установлено, что в течение 60 мин УФ-облучения бумаги (искусственное старение) наблюдается заметное изменение параметров цветности в модели RGB (на 11-58%), при этом интенсивность компонент цветности R, G и B для выбранных образцов бумаги изменяется не идентично, иногда разнонаправленно, т.е. либо растет, либо падает, либо изменяется U-образно. Разного цвета образцы бумаги проявляют различную стойкость к облучению. Например, наиболее стойким оказался розовый цвет, а наименее стойким - синий. Стойкость цвета, очевидно, зависит от химической структуры пигментов и стабилизирующих цвет добавок. Наиболее информативные зависимости дают соотношения относительных сумм R, G и B от времени облучения, как правило они адекватно описываются полиномиальными кривыми 2 или 3 порядка (например, $(R+G+B)/(R_{ст}+G_{ст}+B_{ст})=a+bt+dt^2$, где t – время облучения УФ-светом. Стойкость бумаги 1 хуже, чем бумаги 2.

Библиографические ссылки

1. Черноусова О.В. Рудаков О.Б. Цифровые изображения в аналитической химии для количественного и качественного анализа // Химия, физика и механика материалов. – 2019. № 2(21). С. 55-125.
2. Использование бытовых цветометрирующих устройств в количественном химическом анализе / В.В. Апяри [и др.] // Журн. анал. химии. 2017. Т.72. №11. с. 963-977.
3. Черноусова О.В., Рудаков О.Б., Садыков С.О. Контроль содержания пигментов в цветных цементах с помощью мобильных устройств // Строительные материалы. 2020. № 9. С. 21-26.

Применение наномagnetита, модифицированного полиэтиленгликолем, для сорбционно-спектрофотометрического определения азокрасителей E110 и E122 в безалкогольных напитках и капсулах лекарственного препарата витамина E

Аширова В.И., Савинкова Т.Г., Штыков С.Н.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им.

Н.Г.Чернышевского, г. Саратов

ashirova.99@mail.ru

Азокрасители – уникальный класс синтетических органических пигментов, идеально отвечающий нуждам промышленности как по техническим характеристикам, так по разнообразию и глубине цветовой палитры, охватывающей оттенки от светло-желтого до интенсивного черного. Вследствие их способности поглощать электромагнитное излучение видимой, УФ и ИК области спектра основным методом детектирования и количественного определения таких соединений выступает спектрофотометрия. Несмотря на универсальность данный метод имеет ограниченную чувствительность определения, зависящую от молярного коэффициента поглощения поглощающего объекта. Сочетание спектрофотометрии с сорбционным концентрированием методом магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ) позволяет снизить нижнюю границу определения азокрасителей и одновременно сокращает в несколько раз время концентрирования по сравнению с обычной ТФЭ. Актуальность разработки высокоэффективных способов контроля содержания азокрасителей в пищевых объектах и оболочках лекарственных препаратов связана с токсичностью их метаболитов и возникновением побочных негативных эффектов при избыточном употреблении таких объектов.

Модификация нами наномagnetита катионным полиэлектролитом полиэтиленгликолем (ПЭГ) позволила стабилизировать коллоидную систему, снизить полидисперсность частиц и увеличить их срок годности до шести недель, а также способствовала извлечению более 85% анионных красителей Желтого «Солнечного Заката» E110 и Азорубина E122 из водных растворов в широком диапазоне кислотности среды pH 4-9. Поиск оптимальных параметров сорбции и концентрирования выбранных аналитов на МНЧ Fe₃O₄-ПЭГ, проведенный в рамках данной работы, ориентирован на создание методик их сорбционно-спектрофотометрического определения в безалкогольных напитках и капсулах лекарственного препарата витамина E. Содержание красителей в надосадочной жидкости находили по градуировочным графикам, линейность которых сохранялась в интервале от 0.7 до 80 мкмоль/л. В результате оценки влияния компонентов сложной матрицы исследуемых объектов на экстракцию анализируемых веществ наночастицами magnetита открыт ряд интересных эффектов, в частности синергетическое действие лимонной кислоты на сорбцию: в присутствии регулятора кислотности среды степень извлечения E122 возрастала на 18%, E110 – на 4%. Установлена возможность регенерации поверхности сорбента и его повторного использования до шести раз при применении в качестве элюента 0,1M гидроксида натрия. Главным достоинством разработанной методики стала возможность снижения предела фотометрического обнаружения азокрасителей в 10 раз, а также экспрессность пробоподготовки, которая в режиме реального времени занимает 5-7 минут. Стандартное отклонение определения красителей не превышало четырёх процентов. Правильность определения разработанным сорбционно-спектрофотометрическим методом доказана сопоставимостью результатов с их прямым спектрофотометрическим определением.

Работа выполнена при поддержке РНФ, проект № 21-13-00267

Колориметрическое определение глюкозы с использованием наночастиц золота в полиметакрилатной матрице

Баженова О.А., Саранчина Н.В., Гавриленко Н.А., Гавриленко М.А.
Томский государственный университет, г. Томск
saranchina@mail.tsu.ru

Нами предложен простой чувствительный колориметрический метод определения глюкозы с использованием наночастиц золота, иммобилизованных в полиметакрилатную матрицу (ПММ-Au⁰). Наночастицы золота обладают уникальными оптическими свойствами, которые зависят от их размера, формы и функционализации поверхности. Это обусловлено наличием эффекта поверхностного плазмонного резонанса, который проявляется в возникновении интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра. Иммобилизация наночастиц золота в твердую фазу способствует повышению их стабильности и воспроизводимости.

Формирование стабильных наночастиц золота в прозрачной полиметакрилатной матрице (ПММ) проводили *in situ* восстановлением Au (III), предварительно экстрагированного полиметакрилатной матрицей из раствора H[AuCl₄], используя в качестве восстановителя NaBH₄ (рис. 1).

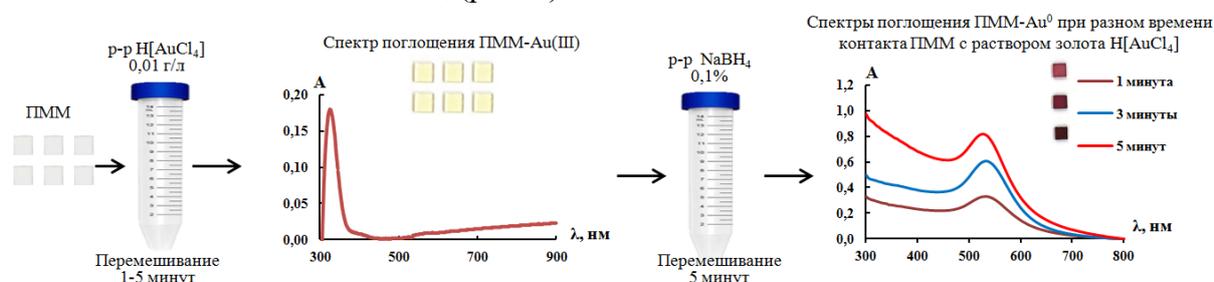


Рис. 1. Получение наночастиц золота в ПММ

Определение глюкозы проводили глюкозооксидазным методом, в основе которого лежит реакция окисления глюкозы кислородом воздуха под действием фермента глюкозооксидазы до глюконовой кислоты с выделением H₂O₂. Для стимулирования окисления Au⁰ в ПММ выделившимся H₂O₂ нами были использованы иодиды (I⁻), которые иммобилизовали в ПММ-Au⁰, вместо обычно применяемой пероксидазы, что значительно упрощает процесс и снижает стоимость анализа (рис.2).

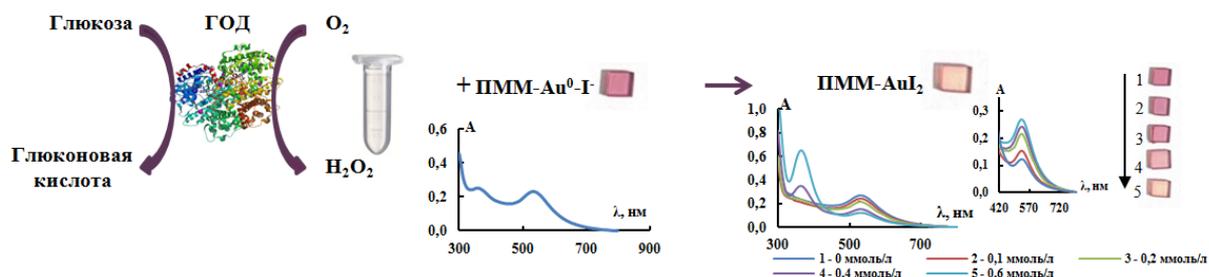


Рис. 2. Твердофазно-спектрофотометрическое определение глюкозы с использованием ПММ-Au⁰ с иммобилизованными иодидами

Предлагаемый способ позволяет определять глюкозу с пределом обнаружения 0,01 ммоль/л и использовать для обнаружения низких содержаний глюкозы в таких биологических жидкостях, как моча и слюна.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-23-00590.

Анализ химического состава биомассы микроводоросли *Nannochloropsis sp.* для производства биотоплива

Базарнов Е.В., Богомолов А.Ю.

Самарский государственный технический университет, г. Самара

ebazarnov2@gmail.com

При разработке и оптимизации биотехнологических процессов решаются задачи выбора культуры биомассы и оценки ее химического состава. Это позволяет выявить основные факторы, влияющие на кинетику процесса культивации. Особенно сложным представляется онлайн-анализ химического состава биомассы живых клеток непосредственно в ходе процесса культивирования. Анализ уже отобранной из реактора биомассы также сопряжен с определенными трудностями. При выполнении данной поисковой работы по разработке технологии получения биотоплива третьего поколения решается задача определения химического состава биомассы *Nannochloropsis sp.* и полученного из нее биотоплива.

Исследования по оценке химического состава биомассы осложняются высокой прочностью стенок клетки микроводоросли, препятствующей извлечению накопленных в течение жизненного цикла соединений. Целевые соединения из клеток биомассы извлекались деструктивными (криогенная заморозка, СВЧ-деструкция) и недеструктивными методами (экстракция). Извлеченные компоненты были проанализированы методом ИК-спектроскопии Фурье. Образцы также были подвергнуты перэтерификации, после чего перэтерификат был проанализирован методом ИК-спектроскопии Фурье и ГХ-МС.

Интерпретация ИК спектров показала присутствие в образцах следующих классов веществ: сложные эфиры, алканы, тиолы. Наиболее яркие результаты получены при использовании метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Спектры капли, высушенной на приставке НПВО совпали с результатами, полученными традиционными методами пробоподготовки. ИК-спектроскопия показала явные преимущества в скорости и простоте анализа состава биомассы перед методом ГХ-МС, который требует трудоемкой и длительной пробоподготовки, такой как перэтерификация образца.

Проточная фотометрическая ячейка для поточного анализа содержания биомассы микроводоросли *Nannochloropsis sp.*

Базарнов Е.В., Богомолов А.Ю.

Самарский государственный технический университет, г. Самара

ebazarnov2@gmail.com

На биотехнологическом производстве необходимо осуществлять непрерывный контроль за протеканием процессов. Одним из критических показателей работы биотехнологических установок является концентрация биомассы в реакторе. В процессах, протекающих в фотобиореакторах, биомасса представлена микроводорослями или бактериями, осуществляющими фотосинтез. Традиционные методы анализа концентрации биомассы, в том числе с применением счетных клеточных камер (камера Горяева, камера Фукса-Розенталя), отличаются продолжительностью анализа и высокой трудоемкостью, и не подходят для оперативного контроля.

При выполнении данной поисковой работы по разработке технологии получения биотоплива третьего поколения решалась задача определения концентрации биомассы микроводоросли *Nannochloropsis sp.* в режиме «онлайн» при помощи оптического сенсора. Было выдвинуто и проверено предположение, что поглощение света при прохождении через образец с биомассой *Nannochloropsis sp.* подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера. Микроводоросль *Nannochloropsis sp.*, в отличие от большинства культивируемых микроводорослей, в составе своей фотосистемы содержит только хлорофилл «а», что позволило исключить влияние других хлорофиллов и каротинов на результаты измерений.

На основе коммерческого образца полупроводникового лазера была сконструирована проточная фотометрическая ячейка, работающая в паре с микрокомпьютером. Была проведена серия измерений для разбавленных растворов биомассы *Nannochloropsis sp.* Одновременно с измерением светопоглощения для каждого раствора производился подсчет концентрации клеток при помощи счетной камеры. Было установлено, что исследуемый раствор подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера и построена линейная регрессионная модель для счета клеток культуры. Созданная проточная фотометрическая ячейка была успешно внедрена в конструкцию фотобиореактора.

Спектральные характеристики структурных изомеров аминокислотных комплексов d-металлов

*Берестова Т.В., Гизатов Р.Р., Абдуллина Д.Р., Галимов М.Н., Мосалев П.О.,
Кузина Л.Г., Мустафин А.Г.*

*Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа
berestovatv@gmail.com*

Структурная организация хелатных N,O-комплексов биогенных переходных d-металлов, представляющих собой соединения с амбидентантно связанными аминокислотными (АК) лигандами играет ключевую физиологическую роль и определяет межмолекулярное взаимодействие веществ в организме. Пространственное расположение лигандов в металлокомплексах относительно друг друга способно определять их биологическую активность, в частности, цитотоксическое и ферментативное действие, функцию ингибирования ферментов, взаимодействие соединений с фрагментами молекул ДНК и т.д.

В докладе представлены данные по систематизации и классификации бис-хелатных АК N,O-комплексов d-металлов в зависимости от природы переходного металла и аминокислотного лиганда путем анализа литературных данных рентгеноструктурного исследования, ИК- и УФ-спектроскопии, а также квантовохимического моделирования структуры образующихся комплексов. Показано, что молекулярная структура комплексного соединения в значительной степени определяется ионом переходного металла и может иметь плоско-квадратную конфигурацию расположения хелатных циклов (Cu(II), Ni(II)), октаэдрическую (Co(II)) или бипирамидальную (Zn(II)). Приводится анализ геометрических и конформационных изомеров бис-хелатных АК N,O-комплексов d-металлов, образование которых возможно благодаря различному расположению и ориентации лигандов в пространстве относительно друг друга.

Приводятся закономерности спектральных характеристик бис-хелатных АК N,O-комплексов d-металлов, позволяющие производить интерпретацию образующихся структурных изомеров. Особо внимание уделяется практически доступному в настоящее время методу анализа веществ – ИК спектроскопии. Области характеристических частот ИК спектров изучены с применением квантовохимического моделирования и установлены критерии для их интерпретации в зависимости от молекулярной структуры АК комплексов.

В докладе также представлены данные о функциональной активности АК комплексов d-металлов и их практическом применении в настоящее время.

Библиографические ссылки

1. Berestova T. V., Kuzina L. G., Amineva N. A., Faizrakhmanov I. S., Massalimov I. A., Mustafin A. G. ATR-FTIR spectroscopic investigation of the cis- and trans- bis-(α -amino acids) copper(II) complexes. // *J. Mol. Struct.* 2017. Vol. 1137. Pp. 260–266.
2. Berestova T. V., Khursan S. L., Mustafin A. G. Experimental and theoretical substantiation of differences of geometric isomers of copper(II) α -amino acid chelates in ATR-FTIR spectra. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2020. Vol. 229. 117950.
3. Berestova T. V., Gizatov R. R., Galimov M. N., Mustafin A. G. Influence of the absolute configuration of the ligand's chiral center on the structure of planar-square phenyl-containing bis-(N,O)copper(II) chelates. // *J. Mol. Struct.* 2021. Vol.1236, 130303.
4. Berestova, T.V., Nosenko, K.N., Lusina, O.V., Kuzina L.G., Kulish E.I., Mustafin A.G. Estimating the stability of metal–ligand bonding in carboxyl-containing polymer complexes by IR spectroscopy. // *J. Struct. Chem.* 2020. Vol. 61. Pp. 76–1887.
5. Zilberg, R.A., Berestova, T.V., Gizatov, R.R., Teres Y.B., Galimov, M.N., Bulysheva, E.O. Chiral Selectors in Voltammetric Sensors Based on Mixed Phenylalanine/Alanine Cu(II) and Zn(II) Complexes // *Inorganics*, 2022, 10(8), 117.

ИК-Фурье спектрометрический контроль качества синтетических моторных масел

*Блинова М.Н., Иванова Ю.А., Мусорина Т.Н., Темердашев З.А.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
marina.blinova.2001@mail.ru*

Для оценки ресурса моторного масла в процессе эксплуатации требуется контроль показателей, определяющих его эксплуатационные свойства. Используемые для определения основных показателей качества моторного масла стандартные методики в большинстве случаев – достаточно трудоемкие, длительные и малоинформативные. Поэтому разработка методики ИК-Фурье спектрометрического контроля для оценки качества моторных масел в процессе эксплуатации путем проведения функционального анализа является актуальной задачей.

Для анализа синтетических моторных масел изучены условия ИК-спектрометрического определения компонентов, включающие выбор растворителя для масла и толщины поглощающего слоя абсорбционной кюветы. В данных условиях определены поглощения функциональных групп, характерных для адсорбционной воды при 3500–3150 см⁻¹, кислорода 1800–1670 см⁻¹ и азотсодержащих соединений 1650–1600 см⁻¹, сульфатов 1180–1120 см⁻¹, фосфатных противоизносных присадок 1025–960 см⁻¹, гликолей 883 см⁻¹, карбонильного кислорода 879–866 см⁻¹, ароматического кольца 755–745 см⁻¹. По ИК-спектрам свежего, отработанного и просроченного моторного масла изучены структурные изменения идентифицированных функциональных групп. Наблюдали увеличение абсорбции пиков поглощения, характерных для адсорбционной воды, кислород- и азотсодержащих соединений, сульфатов, гликолей, карбонильного окисления и бензина, а также снижение интенсивностей пиков, характерных для фосфатных противоизносных присадок в процесс эксплуатации.

При анализе моторных масел интерес представляет определение различных функциональных присадок в составе смазочного материала, в частности антиокислительных. Типичным представителем таких присадок является ионол, для его определения чаще всего применяют хроматографические методы и ИК-спектрометрию. Для хроматографического определения ионола необходимо его предварительное извлечение из моторного масла немодифицированным силикагелем двустадийной экстракцией 600 мкл гексана и 2800 мкл смеси гексан:ацетон (1:1 по объему). Установлены пределы определения (0,0075 % масс.) и обнаружения (0,0014 % масс.) ионола ИК-спектрометрическим и хроматографическим (0,001 % масс. и 0,0003 % масс.) методами анализа. Разработанная схема ИК-спектрометрического функционального анализа является экспрессной и позволяет контролировать качество компонентов моторного масла.

Исследования проводили в рамках проекта Госзадания Минобрнауки РФ № FZEN-2023-0006 с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета

БИК спектроскопия и хемометрика для распознавания злокачественных клеток на примере животных моделей канцерогенеза

Бойченко Е.С.¹, Панченко А.В.², Курсанов Д.О.¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

*²Научно-исследовательский институт медицинской приматологии, г. Сочи
ekaterina.boichenko@inbox.ru*

Спектроскопия в ближней инфракрасной области (БИК) зарекомендовала себя как неинвазивный и экспрессный метод качественного и количественного анализа жидких или твердых образцов, позволяющий проводить измерения в режиме реального времени. Эти преимущества обуславливают исследования по применению БИК спектроскопии для решения актуальных медицинских задач, в частности, в области онкологии. Использование выносных оптоволоконных зондов и портативных спектрометров позволяет проводить исследования непосредственно на пациенте, без взятия образцов и дополнительной пробоподготовки. При этом сложные, плохо разрешенные спектры тканей можно эффективно обрабатывать с помощью методов машинного обучения, классифицируя данные на «патологию» и «норму». БИК спектроскопия в сочетании с алгоритмами обработки данных является перспективным методом для определения границ опухоли во время операций, диагностики заболеваний и мониторинга процесса лечения [1].

Целью исследования являлась разработка подходов к классификации биологических материалов по спектральным измерениям в БИК области с удовлетворительной точностью. В докладе представлены результаты исследований, проведенных на нескольких животных моделях канцерогенеза (карцинома Эрлиха, глиома С6, папилломы, спонтанный рак молочной железы). Были получены спектры как в ходе процесса *in vivo*, так и на биоматериалах с различной химической фиксацией (формалин, парафин). Такой экспериментальный дизайн с измерениями БИК спектров одного и того же образца биоматериала на нескольких стадиях процесса и в различных условиях хранения позволяет расширить диапазон образцов, которые могут быть использованы для тестирования новых подходов и инструментов в области диагностики и лечения злокачественных заболеваний.

Представлены алгоритмы классификации биологических объектов на основе экспериментально полученных спектральных данных в ближнем инфракрасном диапазоне от 940 нм до 1940 нм. Показано, что метод опорных векторов в сочетании со сглаживанием спектров позволяют классифицировать образцы тканей кожи, молочных желез (мыши) и мозга (крысы) на классы «норма» и «патология» на всех этапах с точностью выше 90%.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, грант № 20-38-90214.

Библиографические ссылки

1. Evers D. J. et al. Optical spectroscopy: current advances and future applications in cancer diagnostics and therapy //Future oncology. – 2012. – Т. 8. – №. 3. – С. 307-320.

Системы молекулярного распознавания на основе импринтированной глюкооксидазы

Бурмистрова Н.А., Пиденко П.С., Пресняков К.Ю

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, г. Саратов
naburmistrova@mail.ru*

Разработка экспрессных методов определения, соответствующих требованиям «зеленой» химии является одним из активно развивающихся направлений аналитической химии. Методы на основе искусственных систем молекулярного распознавания, в том числе молекулярно импринтированных полимеров (МИП), успешно применяются при решении задач биологии, медицины, экологии и т.п. Среди разновидностей МИП определенный интерес представляют белки с молекулярными отпечатками (импринтированные белки, ИБ).

В работе изучена возможность использования импринтированной глюкооксидазы (ГО), как основы при создании рецепторных оптических систем для определения низко- и высокомолекулярных соединений. Установлено, что импринтированная ГО характеризуется более высокими сорбционными свойствами (импринтинг фактор ~4) по сравнению с представителями альбуминов. Определены оптимальные условия синтеза ГО при использовании в качестве молекул шаблонов микотоксинов и гербицидов. Показана перспективность применения импринтированной ГО иммобилизованной на микроразмерных подложках для твердофазной экстракции при определении токсинов природного и антропогенного происхождения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22–16–00102

Спектрометрическая экспресс-детекция возбудителя туляремии на основе агглютинации покрытых антителами наночастиц золота

Бызова Н.А.¹, Жердев А.В.¹, Горбатов А.А.², А.Г. Шевяков А.Г.², Бикетов С.Ф.², Дзантиев Б.Б.¹

¹Институт биохимии им. А.Н. Баха, ФИЦ Биотехнологии РАН, г. Москва

²Государственный научный центр прикладной микробиологии и биотехнологии, г. Оболенск, Московская обл.

nbyzova@inbi.ras.ru

Гомогенные колориметрические аналитические методы характеризуются простотой реализации и возможностью визуальной оценки результатов, что определяет их востребованность для детекции широкого круга аналитов. Эффективным способом тестирования является индуцированная специфическим взаимодействием агрегация наночастиц, сопровождающаяся изменением цвета. Функцию носителя для рецепторных молекул и маркера могут эффективно выполнять наночастицы золота, характеризующиеся стабильностью, простотой модификации и переменными оптическими свойствами. Нами проведена разработка и характеристика новой биоаналитической тест-системы с использованием наночастиц золота для экспресс-детекции липополисахарида и целых клеток *Francisella tularensis* – возбудителя туляремии, распространенной зоонозной инфекции. Для мониторинга рисков заражения туляремией востребованы простые и производительные средства выявления ее возбудителя, прежде всего – в природных водоемах.

В аналитической системе использовали наночастицы золота, покрытые моноклональными антителами против ЛПС *F. tularensis*. Их контакт с антигеном в тестируемых пробах приводит к агрегации со сдвигом спектра поглощения от красного к синему (длина волны для инструментальных измерений – 530 нм). Тестирование проходит в одну стадию за 20 мин. Сравнение наночастиц золота разного диаметра показало, что со средний размер 34 нм является оптимальным. Пределы обнаружения составили 40 нг/мл для липополисахарида и $3 \cdot 10^4$ КОЕ/мл для целых клеток *F. tularensis*. Точность определения 2,5–4,5%. Охарактеризована специфичность тестирования с использованием штаммов *F. tularensis* (*F. tularensis* subsp. *holarctica* 15 NIEG, 503, и *miura*; *F. tularensis* subsp. *tularensis* Schu и A-Cole B-399; *F. tularensis* subsp. *mediasiatica* 120 и *F. tularensis* subsp. *novicida* Utah112). Показано, что в зависимости от используемых антител возможно как видоспецифическое выявление *F. tularensis*, так и дифференциация вирулентных и невирулентных штаммов патогена. Тест-система успешно апробирована с использованием проб на основе природной и водопроводной воды; матрикс проб не оказывает влияние на аналитические характеристики тест-системы.

Таким образом, разработанная тест-система сочетает чувствительность, на уровне других средств иммунодетекции микроорганизмов, с простотой постановки и экспрессностью, что определяет ее перспективность для широкого скринингового контроля.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 141-00027-22-02.

Синтез и спектрофотометрическое изучение ионофора для определения пищевого красителя E133

Варыгина О.В., Чернова Р.К., Доронин С.Ю.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет
им. Н.Г.Чернышевского, г. Саратов
varigini@mail.ru*

Разработка потенциометрических сенсоров для определения компонентов пищевых продуктов – актуальная аналитическая задача. Это связано с рядом преимуществ таких сенсоров, важнейшими из которых являются селективность определения аналитов в сложных матрицах, скорость и простота реализации методик прямых ионометрических определений.

Основой для разработки потенциометрических сенсоров являются ионофоры, которые, преимущественно, получают реакциями ассоциации гидрофобных противоионов как неорганической, так и органической природы. Получение и изучение ряда физико-химических свойств ионофоров необходимо для установления механизма действия потенциометрических сенсоров, их важнейших метрологических характеристик. Для прямого потенциометрического определения красителя E133 (Синий блестящий FCF, бриллиантовый голубой FCF) в твердых и жидких пищевых продуктах предложен синтез ионофора на основе его ассоциата с гидрофобными катионами поверхностно-активных веществ, на примере цетилпиридиния хлорида (ЦПХ). Исследование состава и свойств ионофоров, аналогичных E133-ЦПХ, содержащих окрашенные компоненты, невозможно без применения методов молекулярной спектроскопии, которые позволяют установить соотношение компонентов в ионофоре, его чистоту и ряд других характеристик.

Препаративный синтез ионофора (мелкодисперсного порошка темно-синего цвета) осуществляли смешением равномолярных водных растворов красителя E133 и ЦПХ при варьировании их объемов с последующим выделением осадка центрифугированием. В работе реализованы варианты прямого фотометрического исследования ионофора E133-ЦПХ и фотометрического титрования для установления состава ассоциата, который соответствует соотношению E133 : ЦПХ как 1 : 2. При добавлении избытка ЦПХ (концентрация больше ККМ) осадок растворялся вследствие солюбилизирующего действия мицелл ЦПХ. Рассчитана константа растворимости ассоциата E133-(ЦП)₂, которая составила $(2 \pm 0.2) \cdot 10^{-8}$ (n=3, P=0.95). Оптические свойства ионофора изучали также методом спектротурбидиметрии дисперсных систем (метод спектра мутности). Установлен характер агрегации частиц ионофора во времени при увеличении их радиуса от 95 нм до 220 нм.

Синтезированный ионофор применен для изготовления полимерных мембран потенциометрических сенсоров с пределом обнаружения красителя E133 - $1 \cdot 10^{-6}$ М, Установлены важнейшие характеристики сенсора: время отклика - 2 мин, диапазон рН от 4 до 9, дрейф потенциала во времени – не более 2 мВ/сут., срок службы – не менее 1 месяца. Сенсор апробирован для определения красителя E133 в твердых и жидких пищевых продуктах, таких как энергетический напиток «Powerade ИОН 4 Ледяная буря», «Energy to GO Ice», «Burn», в жевательном мармеладе «Дельфины», «Зайчики», в пасхальном наборе «Перцов». Дана интерпретация полученных результатов, которые сопоставлены со значениями, указанными производителями.

Определение антрахиноновых производных корней и корневищ Марены красильной методом спектроскопии ЯМР ¹H

Васильев В.Г., Шеремета А.В., Ивлев В.А., Горяинов С.В.
Российский университет дружбы народов, г. Москва
vasilyev_vg@pfur.ru

В настоящее время для определения биологически активных веществ растительного происхождения используются различные физико-химические методы анализа, например, такие методы, как ВЭЖХ с различными видами детектирования и спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях. Эти методы требуют сложной пробоподготовки и наличия редких и дорогих аутентичных стандартных образцов, недоступных, в некоторых случаях, для биологически активных веществ растительного происхождения. В данном исследовании предложена альтернативная методика определения антрахиноновых производных в корнях и корневищах Марены красильной (*Rubia tinctorum* L.) методом спектроскопии ЯМР, который не требует сложной и трудоемкой пробоподготовки и, главное, аутентичных стандартных образцов.

Марена красильная является многолетним травянистым растением семейства мареновых высотой до 2 м [1], которая произрастает в степях и лесах в приречных кустарниковых зарослях, по берегам оросительных каналов. Корни и корневища Марены красильной содержат около 5-6 % антрахиноновых производных, флавоноидов, иридоидов, органических кислот [2]. Корни и корневища Марены красильной используются как в качестве красителей, так и в качестве лекарственного растительного сырья.

Для разработки методики определения антрахиноновых производных в корнях и корневищах марены красильной методом спектроскопии ЯМР ¹H использованы коммерчески доступные образцы корней и корневищ Марены красильной, а также стандартные образцы руберитовой кислоты (CAS № 152-84-1) и люцидин-3-примверозида (CAS № 29706-59-0). В качестве растворителя нами был выбран диметилсульфоксид-d₆ (≥99,9%, Sigma-Aldrich, CAS № 2206-27-1). В работе использован спектрометр ЯМР JEOL JNM ECA-600 (Япония).

Сравнивая спектры ЯМР ¹H экстракта корней и корневищ Марены красильной и стандартного образца руберитовой кислоты, можно наблюдать два дублетных сигнала протонов при 7,62 м.д. и 7,74 м.д., которые не перекрываются с сигналами других ароматических протонов. Константы спин-спинового взаимодействия ($J = 8,5$ Гц каждая) этих дублетных сигналов в этих спектрах совпадают. Также наблюдается неперекрывающийся синглетный сигнал при 7,48 м.д. в спектрах ЯМР ¹H люцидин-3-примверозида и экстракта корней и корневищ Марены красильной. Это позволяет предположить, что дублетные сигналы протонов при 7,62 и 7,74 м.д. и синглетный сигнал протона при 7,48 м.д. можно использовать для идентификации и количественного определения руберитовой кислоты и люцидин-3-примверозида, соответственно, в экстракте корней и корневищ Марены красильной методом спектроскопии ЯМР ¹H.

Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН.

Библиографические ссылки

1. Govaerts R. World Checklist of Selected Plant Families // Catalogue of Life Checklist. 2017.
2. Kurkin V.A., Shmygareva A.A., Rybalko M.V., Daeva E.D., Kadentse V.I. Xanthopurposide, A New Anthraglycoside from *Rubia tinctorum* Rhizomes // Chemistry of natural compounds. 2021. Vol. 57(1). P. 14-15. DOI:10.1007/s10600-021-03269-2

Люминесцентное определение катехоламинов с использованием кремниевых наночастиц

*Васильева А.А.¹, Холманских Д.Д.¹, Горбунова М.В.¹, Аняри В.В.¹, Дмитриенко С.Г.¹,
Золотов Ю.А.^{1,2}*

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, г. Москва*

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва
6490351@gmail.com*

Кремниевые наночастицы (SiNPs) – перспективные наноразмерные материалы, которые за счет своей стабильности, низкой токсичности, оптических характеристик и других свойств нашли широкое применение в различных отраслях науки. В частности их используют в аналитической химии для определения биологически активных веществ. Люминесцентные свойства кремниевых наночастиц, простота их синтеза и доступность исходных реактивов обеспечивают возможность разработки чувствительных способов определения.

Целью данной работы является изучение возможности использования кремниевых наночастиц для определения катехоламинов (КА), выполняющих регуляторные функции в организме.

Проведен синтез кремниевых наночастиц с использованием в качестве прекурсоров (3-аминопропил)триэтоксисилана и аскорбиновой кислоты. В спектрах возбуждения и люминесценции полученных частиц наблюдаются максимумы при 360 и 445 нм, соответственно. По результатам электронной просвечивающей микроскопии установлено, что средний диаметр синтезированных частиц составляет 2.7–3.3 нм.

Изучено взаимодействие SiNPs с КА: дофамином (ДА), норадреналином (НА) и адреналином (А), в результате которого, предположительно, частицы агрегируются, что приводит к изменению формы спектров люминесценции: в случае ДА – к снижению интенсивности люминесценции при 445 нм, в случае НА и А – к появлению максимума люминесценции при 500 (510) нм. Интенсивность при 445 нм или соотношение интенсивностей при 500 (510) и 445 нм можно использовать как аналитические сигналы при определении соответствующих КА. Установлено, что КА в наибольшей степени взаимодействуют при рН 10.5, содержании SiNPs 1.0 мл в 5.0 мл реакционной смеси; измерение люминесценции следует проводить через 20, 30 и 60 мин после смешения SiNPs с ДА, НА и А, соответственно. Нагревание до 40°C позволяет ускорить реакцию, при более высоких температурах частицы заметно агрегируются и теряют люминесцентные свойства. Оценены пределы обнаружения ДА, НА и А, они составляют 2, 0.4 и 1 мкМ, соответственно.

Работа выполнена в рамках темы по госзаданию АААА-А21-121011990021-7 и в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды». Исследование проводилось при поддержке ЦКП МГУ «Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование», ЦКП МГУ «Нанохимия и наноматериалы», национального проекта «Наука» и Программы развития МГУ.

Многомерные градуировки как инструмент спектрометрического определения суммарного содержания однотипных органических веществ

Вершинин В.И.

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

Для определения суммарного содержания (c_{Σ}) однотипных соединений без их разделения измеряют обобщенные сигналы углеводородов (УВ), фенолов и других групп органических веществ. Для этого обычно используют спектры поглощения пробы в видимой, УФ или ИК области, а величину c_{Σ} выражают в пересчете на некоторое стандартное вещество, т. е. в виде интегрального показателя (ИП). Но этот простой и экспрессный способ оценки c_{Σ} метрологически не корректен и часто ведет к большим (>50%) систематическим погрешностям [1]. Применяя многоволновую спектрометрию и многомерные градуировки, можно проводить групповой анализ тех же неразделенных смесей намного точнее [2]. В докладе будут охарактеризованы выявленные омскими аналитиками систематические и случайные погрешности методик группового анализа (ГА), основанных на применении прямых и обращенных многомерных градуировок. *Прямые градуировки* вида $(A_{\Sigma})_j = \sum k_{ij} \cdot c_i$ связывают обобщенные сигналы, измеренные при разных λ_j с концентрациями компонентов смеси (c_i) и их коэффициентами поглощения k_{ij} . Значения c_i удобно находить методом множественной линейной регрессии (МЛР). Суммирование найденных c_i дает искомое значение c_{Σ} . *Обращенные градуировки* вида $c_{\Sigma} = \sum b_j \cdot (A_{\Sigma})_j$ связывают суммарное содержание однотипных аналитов с обобщенными сигналами, измеренными при разных λ_j . Регрессионные коэффициенты b_j находят с помощью набора модельных смесей с известными значениями c_{Σ} (обучающая выборка). Для этого решают методом МНК переопределенную систему линейных уравнений или используют метод PLS.

Суммарные содержания всех УВ рассчитывали по спектрам поглощения в ИК-области, а суммарные содержания аренов – по спектрам поглощения в УФ-области. Фенолы переводили в азокрасители и определяли их суммарное содержание по спектрам поглощения в видимой области. Разработанные методики определения c_{Σ} метрологически корректны и приводят к довольно точным результатам ГА. Так, при использовании прямых градуировок анализ модельных смесей, содержащих до 6 аренов (c_{Σ} порядка 0,5 мг/мл), дает погрешности, меньшие 5 % отн. (при 11 λ_j) [3]. Примерно такие же погрешности получали, используя обращенные градуировки, но в этом случае анализ идет быстрее, а число λ_j меньше. Разработанные методики группового анализа применили для экстракционно-спектрометрического определения суммы аренов в сточных водах [4]. Несмотря на потери аренов в ходе их экстрагирования и сорбционной очистки экстракта, погрешности анализа сточных вод не превышали 20 % отн. Наши исследования показали, что прямые градуировки желательнее применять для анализа объектов, в которых число однотипных аналитов невелико, а их перечень известен. В других случаях лучше применять обращенные градуировки, в этом случае анализ потребует меньших затрат труда и времени.

Библиографические ссылки

1. Вершинин В.И. // Ж. анал. химии. 2023. Т.78, № 2. С.123.
2. Vershinin V. I., Petrov S.V. // Talanta. 2016 . V.148. P.163.
3. Власова И.В., Вершинин В.И. // Ж. анал. химии. 2022. Т.77, № 1. С.20.
4. Антонова Т.В., Власова И.В., Вершинин В.И. // Ж. анал. химии. 2021. Т.76, № 7. С.603.

Особые случаи спектрофотометрического определения суммарного содержания однотипных органических веществ

Вершинин В.И., Власова И.В.

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

Суммарное содержание (c_{Σ}) однотипных органических соединений в пищевых продуктах, биообъектах и объектах окружающей среды часто находят, не разделяя аналиты и не вычисляя их концентрации порознь [1]. Вместо этого регистрируют спектры поглощения пробы в ИК, УФ или видимой области и измеряют обобщенные сигналы (A_{Σ}) соединений искомой группы при одной или нескольких длинах волн (λ). Значения c_{Σ} находят по одномерным или многомерным градуировкам, предполагая, что коэффициенты поглощения всех компонентов искомой группы довольно близки, а их сигналы аддитивны [2]. Возможность правильной оценки c_{Σ} при сильно выраженной внутригрупповой селективности или при неаддитивности сигналов ранее не проверялась.

Для проверки влияния внутригрупповой селективности мы анализировали модельные гексановые растворы, одновременно содержащие от 2 до 5 моно-, би- и трициклических аренов ($c_{\Sigma} \approx 10^{-4}$ моль/дм³). При фиксированной λ коэффициенты поглощения аренов с разным числом колец различаются на 2-3 порядка. Сопоставляли два способа оценки c_{Σ} : 1) измерение A_{Σ} при 260 нм и вычисление результата анализа в пересчете на стандартное вещество $X_{ст}$ (нафталин или антрацен); 2) измерение обобщенных сигналов при m длинах волн в области 250-290 нм и расчет c_{Σ} по обращенной многомерной градуировке, полученной с помощью обучающей выборки [3]. Первый способ (расчет интегрального показателя) давал систематические погрешности, нередко превышавшие 100 % отн. и не снижавшиеся при варьировании λ или замене $X_{ст}$. Второй способ давал более правильные результаты, и уже при $m=11$ систематические погрешности не превышали 10 % отн. Очевидно, при сильно выраженной внутригрупповой селективности сигналов групповой анализ надо проводить, применяя не интегральные показатели, а обращенные многомерные градуировки.

Для проверки влияния неаддитивности анализировали смеси комплексных соединений Cu, Co, Ni, Zn и Pb с реагентом ПАР. Молярные коэффициенты этих комплексов при фиксированной λ были величинами одного порядка ($n \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹). В спектрах поглощения водных растворов, содержащих смеси ионов (вплоть до пятикомпонентных) и избыток ПАР, наблюдаются статистически значимые (до 30 % отн.) отклонения от аддитивности при 490–530 нм. Для построения обращенной градуировки использовали 14 смесей с известными значениями c_{Σ} (от 8 до 25 мкмоль/л). Обобщенные сигналы измеряли при шести длинах волн, расчеты проводили методом наименьших квадратов с применением пакета Excel. Для смесей из тест-выборки погрешности определения c_{Σ} не превышали 8 % отн. при $s_r < 4\%$, причем систематические погрешности были статистически незначимы [4]. Дальнейшее увеличение числа длин волн или объема обучающей выборки не приводило к достоверному снижению погрешностей. Таким образом, обращенные многомерные градуировки применимы для определения c_{Σ} не только при аддитивном, но и при неаддитивном светопоглощении однотипных аналитов.

Библиографические ссылки

1. Вершинин В.И. // Ж. анал. химии. 2023. Т.78, № 2. С.123.
2. Vershinin V. I. // Talanta. 2015. V.131, № 1. P.293.
3. Вершинин В.И., Абрамова А.Е. // Зав. лаб. Диагностика материалов. 2022. № 11. С.5.
4. Власова И.В., Вершинин В.И. // Ж. анал. химии. 2022. Т.77, № 11. С.1032.

Спектрофотометрическое определение сорбата калия и бензоата натрия в безалкогольных напитках

Бу Хоанг Иен^{1,2}, Выборный А.Ю.¹, Коровкина А.О.¹, Зяблов А.Н.¹

¹Воронежский государственный университет, г. Воронеж

²Пищевой промышленный университет Хошимина, Вьетнам
alex-n-z@yandex.ru

Сорбат калия (E202) и бензоат натрия (E211) являются одними из наиболее часто используемых пищевых консервантов в пищевой промышленности для ингибирования роста различных микроорганизмов (бактерий, дрожжей и др.) [1]. Для анализа консервантов в пищевых продуктах использовались различные методы: УФ-спектроскопия, тонкослойная хроматография (ТСХ), высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) [2, 3]. В настоящее время ВЭЖХ является наиболее распространенным методом для анализа этих консервантов в продуктах питания. Недостаток метода – это дорогостоящее оборудование, требование высокой чистоты стандартных растворов и высококвалифицированных специалистов. Несмотря на широкое распространение хроматографии УФ-спектроскопия является более быстрым и дешевым методом. Целью работы было определение сорбата калия (E202) и бензоата натрия (E211) в безалкогольных напитках спектрофотометрическим методом.

Анализ проводили с помощью спектрофотометра BioSpec-mini-SHIMADZU (Япония). Для приготовления пробы, взяли 10 мл напитка, добавили 5 мл насыщенного раствора NaCl и несколько капель раствора серной кислоты до pH 2 – 3, интенсивно перемешали и экстрагировали бензоат натрия и сорбат калия не менее 3 раза по 10 мл этилацетатом. Полученный экстракт сушили 1 г безводного Na₂SO₄ и упаривали в фарфоровой чашке при температуре 45 – 50⁰C до сухого. Затем добавили несколько капель раствора NaOH и разбавили до метки 25 мл дистиллированной водой [2, 3].

Концентрацию сорбата калия и бензоата натрия определяли методом градуировочного графика. Для этого стандартные растворы готовили в диапазоне концентраций (1.0 – 6.0 мг/л для сорбата калия и 2.0 – 14.0 мг/л для бензоата натрия). Определение консервантов проводили при следующих длинах волн: сорбата калия – 254.5 нм, бензоата натрия – 228 нм.

В ходе работы установлено, что в безалкогольных напитках (Yes! Fruit, Чай холодный зеленый, AQUA minerale) содержание сорбата калия (124 – 171 мг/л), бензоата натрия (131 – 141 мг/л), это не превышает предельно допустимых концентраций.

Библиографические ссылки

1. Shazia Khanum Mirza, U.K. Asema, Sayyad Sultan Kasim. To Study The Harmful Effects Of Food Preservatives On Human Health // Journal of Medicinal Chemistry and Drug Discovery. 2017. Vol. 02. No 02. P. 610-616.
2. СТБ 1181-99. Продукты переработки плодов и овощей. Методики определения содержания сорбиновой и бензойной кислот при их совместном присутствии спектрофотометрическим и хроматографическим методами. – Введен. 2000-03-01 – Минск: Госстандарт, 1999. 13 с.
3. Ogunleye D.T., et al. Spectrophotometric and high performance liquid chromatographic determination of sodium benzoate and potassium sorbate in some soft drinks / Unilag Journal of Medicine, Science and Technology (UJMST). 2017. Vol. 5. No 1. P. 168-178.

Исследование условий экстракционно-фотометрического определения дибазола в виде ионного ассоциата с сульфоназо

Гамзаева У.Г.¹, Мирзаева Х.А.²

¹*Дагестанский государственный медицинский университет, г. Махачкала*

²*Дагестанский государственный университет, г. Махачкала*

ulzana_g@mail.ru

Экстракционно-фотометрические методы, основанные на взаимодействии органических оснований с кислотными красителями представляют интерес для определения или разделения алкалоидов и других лекарственных веществ, обладающих основными свойствами. Для их определения широко применяются сульфоталеиновые, оксиксантоновые и в меньшей степени азокрасители.

В работе исследованы условия экстракции дибазола (ДБ) в виде ионного ассоциата с азореагентом сульфоназо (СФН) и установлена возможность применения изученной системы для количественного экстракционно-фотометрического определения ДБ.

Ионный ассоциат, содержащий крупные гидрофобные анионы СФН с ДБ экстрагируется полярными растворителями: бутиловым, изоамиловым и амиловым спиртами. Установлено, что более эффективным экстрагентом является н-бутанол. Взаимодействие ДБ с СФН зависит от рН раствора, т.к. СФН представляет собой восьмисновную кислоту и может находиться в растворе в различных ионизированных формах. Установлено, что СФН в отсутствие ДБ экстрагируется до рН 2, что объясняется нахождением сульфоназо в сильнокислой среде в молекулярной форме. Диапазон рН экстрагируемости ионного ассоциата СФН-ДБ широк (1 ÷ 8) и оптимален в пределах рН 4 – 6. Максимум светопоглощения ионного ассоциата СФН-ДБ наблюдается при 540 нм. Равновесие в экстракционных системах достигается при умеренном перемешивании в течение 1 – 1,5 минут. Устойчивость окраски ионных ассоциатов отвечает практическим требованиям метода. Степень экстракции (R%) составляет 97±2 %.

Результаты эксперимента показывают, что с увеличением концентрации ДБ оптическая плотность бутанольных экстрактов возрастает в прямолинейной зависимости т.е. соблюдается подчинимость основному закону светопоглощения, что дает основание использовать ионный ассоциат СФН-ДБ для количественного экстракционно-фотометрического определения дибазола.

Новый подход для определения отношения стабильных изотопов углерода $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ в диэфирах о-фталевой кислоты в поверхностных водах с фоновым уровнем загрязнения

Горшков А.Г., Григорьева Т.А., Кузьмин А.В.
Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск
gorchkov_ag@mail.ru

Диэфиры о-фталевой кислоты (фталаты) занимают особое место в ряду органических микрополлютантов, так как имеют биотические и абиотические источники. В поверхностных водах при концентрации на уровне следов их вклады могут быть сопоставимыми по величине. Установление источников фталатов возможно путем измерения отношения стабильных изотопов углерода $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ в их составе, которое позволяет выдвинуть предположение о их биогенном/абиогенном происхождении. Определение изотопных характеристик на молекулярном уровне классическим масс-спектрометрическим способом предполагает перевод образца в газообразное состояние путем его сжигания, окисления или пиролиза, а также его высокую чистоту. При содержании аналитов в пробе на уровне следов для необходимо введение в методику стадии концентрирования с последующим разделением экстракта методами хроматографии. При исследовании фталатов увеличение стадий подготовки пробы неизбежно приводит к вторичному загрязнению фталатами из лабораторного фона и, соответственно, увеличивает неопределенность результата измерения величины $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$.

В настоящей работе предложен способ оценки отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в составе фталатов, присутствующих в поверхностной воде на следовом уровне концентраций. Способ основан на прямом концентрировании гидрофобных компонентов воды на аналитической колонке с обращенно-фазным сорбентом и последующем их разделении методом ВЭЖХ с детектированием элюируемых фталатов времяпролетным масс-спектрометрическим детектором высокого разрешения. Отношение стабильных изотопов углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в составе фталатов рассчитывают по отношению площадей пиков моноизотопных масс $[\text{M}+1+\text{H}]^+$ и $[\text{M}+\text{H}]^+$. Относительные значения $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ ($\Delta^{13}\text{C}^1$) рассчитывают относительно таковых для коммерческих фталатов. Пограничные значения в шкале $\Delta^{13}\text{C}$ установлены на основании значений $\Delta^{13}\text{C}$ в составе ди-(2-этилгексил)фталата (ДЭГФ) заведомо биогенного или антропогенного происхождения. ДЭГФ, обнаруженный в байкальском фитопланктоне ($\Delta^{13}\text{C} -46\text{‰}$), в клетках биомассы *Aconitum baicalense* Turcz ex Rapaics 1907 ($\Delta^{13}\text{C} -50\text{‰}$), оценен как фталат биогенного гинезиса, а конгенер ДЭГФ, присутствующий в свежеснеге на городской территории ($\Delta^{13}\text{C} +5.2\text{‰}$), в сточных водах после их очистки на очистных сооружениях ($\Delta^{13}\text{C} +0.2\text{‰}$) – как фталат из антропогенного источника. Минимальная концентрация ДЭГФ в воде, необходимая для измерения $\Delta^{13}\text{C}$ установлена уровнем 0.2 мкг/л. При содержании фталата в диапазоне от 0.2 до 2.0 мкг/л, относительное стандартное отклонение для измеренных значений $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ не превышает $\pm 0.68\%$.

Измерение величины $\Delta^{13}\text{C}$ в составе ДЭГФ позволило оценить вклад биогенных источников этого фталата, обнаруженного в водах озера Байкал.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ЛИН СО РАН, проект FWSR-2021-0004 (No. 121032300154-8) на базе приборного центра коллективного пользования физико-химического ультрамикрoанализа ЛИН СО РАН (ЦКП «Ультрамикрoанализ»).

¹ не следует путать со значением $\delta^{13}\text{C}$, которое рассчитывается по интернациональной VPDB шкале.

Применение сверточных нейронных сетей для обработки данных мёссбауэровской спектроскопии

Деев В.А., Панчук В.В., Кирсанов Д.О.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

г. Санкт-Петербург

hitcherv@mail.ru

В последние годы наблюдается значительный рост интереса исследователей к применению методов машинного обучения при решении задач в области аналитической химии. Эта тенденция обусловлена увеличением доступности вычислительной техники и усложнением инструментальных методов анализа. Использование искусственных нейронных сетей позволяет извлекать информацию из результатов измерений даже в случае низкого разрешения и сильного перекрытия аналитических сигналов, позволяет решать задачи классификации неизвестных образцов, находить скрытые закономерности в данных. Такие преимущества могут оказаться весьма полезными при обработке данных мёссбауэровской спектроскопии, где в настоящее время отсутствуют полностью автоматизированные методы обработки спектров, ввиду сложности их интерпретации.

Целью данной работы является применение метода сверточных нейронных сетей (СНС) для определения параметров мультиплетов на изображениях мессбауэровских спектров. В отличие от описанных в литературе способов применения СНС для обработки спектральных данных, в данной работе каждый спектр рассматривается именно как изображение, а не как числовой вектор. Для обучения моделей и выбора их архитектуры использован смоделированный набор данных из 14406 спектров двух дублетов по 400 точек в каждом. Данные отличались значениями изомерных (от -1 до +3 мм/с, шаг 0,5 мм/с) и квадрупольных сдвигов (от 0,2 до 2,7 мм/с, шаг 0,5 мм/с), а также относительной интенсивностью сигналов (от 0,1 до 0,9, шаг 0,2). Для построения одномерной сверточной нейронной сети использовались спектральные данные, представляющие собой вектор (в целях сравнения с описанным в литературе подходом), а для двумерной – изображения размером 50 на 50 и 200 на 200 пикселей. Модели использовались для прогноза характеристик дублетов на реальных спектрах перовскитоподобных соединений в системе $\text{V}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В случае двумерной сверточной нейронной сети ошибка определения параметров дублетов на реальных спектрах составила менее 5%.

Спектрофотометрическое изучение влияния природы реагента на сорбционные свойства основных красителей на наномагнетите, модифицированном полиакриловой кислотой и додецилсульфатом натрия

Демидова А.С., Кузнецова Е.В., Казиминова К.О., Штыков С.Н.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет

им. Н.Г.Чернышевского, г. Саратов

DAS333.01@yandex.ru

Синтетические красители широко используют в текстильной, полиграфической, бумажной, пищевой и других отраслях промышленности, а также биохимии, аналитической химии и в быту. Многие из них канцерогенны и запрещены к применению, однако иногда производители незаконно их используют в качестве добавок в пищевые объекты и другие изделия, улучшающих их привлекательность. Фальсификация красителей представляет важную проблему, поэтому, качественный и количественный состав красителей нужно контролировать. Концентрация красителей в объекте часто невелика, поэтому требуется их концентрирование. Одним из перспективных методов сорбции и концентрирования является магнитная твердофазная экстракция (МТФЭ), основное преимущество которой – быстрое отделение магнитного сорбента от маточного раствора действием постоянного магнита [1].

В данной работе в качестве сорбента использовали магнитные наночастицы магнетита (МНЧ), полученные методом химического соосаждения. Для придания устойчивости и селективности сорбции поверхность МНЧ функционализировали молекулами поверхностно-активного вещества – додецилсульфата натрия (ДДС) и анионного полиэлектролита – полиакриловой кислоты (ПАК). Объектами сорбции являлись основные катионные красители ксантенового родамин С (РС), родамин 6Ж (Р6Ж) и краситель трифенилметанового ряда кристаллический фиолетовый (КФ).

Изучение факторов, определяющих сорбцию синтетических катионных красителей на наночастицах магнетита, в частности рН среды, массы сорбента, времени перемешивания, концентрации красителя проводили спектрофотометрическим методом. Предварительно в диапазоне рН 3-11 изучали влияние кислотности раствора на спектры поглощения всех трёх красителей. Установлено, что максимумы спектров поглощения красителей в указанном интервале рН практически не изменяются. Взаимодействие в системе краситель-ПАК и краситель-ДДС очень слабо изменяет спектры поглощения красителей, вследствие электростатического характера взаимодействия её компонентов. Используя остаточную концентрацию красителей в маточном растворе показано, что МНЧ, модифицированные ПАК, извлекают при рН 4 менее 20 % РС, при рН 10 65-70 % Р6Ж и 85-90 % КФ в то время как МНЧ, модифицированные ДДС, в этих условиях извлекают 90-95 % всех красителей. Таким образом выявлено, что сорбент МНЧ@ДДС является наиболее предпочтительным для концентрирования исследованных основных катионных красителей. Изучен механизм сорбции и показано, что он определяется различными факторами: зарядом молекул красителей, их строением, возможностью образования водородной связи.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №21-13-00267)

Библиографические ссылки

1. Егунова О. Р., Константинова Т. А., Штыков С. Н. Изв. Саратовск. ун-та. Нов. серия. Сер: Химия. Биология. Экология. 2014, 14, 4. 27–34.

Анализ макромолекулярного состава биопленок ризобактерии *Azospirillum baldaniorum* методом ИК-фурье-спектроскопии

Дятлова Ю.А., Кенжегулов О.А., Тугарова А.В., Камнев А.А.

*Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов ФИЦ СНЦ РАН,
г. Саратов*

jdyatlowa2013@yandex.ru

Ряд штаммов азоспирилл – распространенных ризобактерий, образующих ассоциации с высшими растениями, – обладают фитостимулирующими свойствами и используются в агробиотехнологии [1]. В настоящем докладе представлены результаты анализа макромолекулярного состава компонентов биопленок, образуемых ризобактерией *Azospirillum baldaniorum* Sp245, полученные с применением метода инфракрасной фурье-спектроскопии (ИКФС) [2]. Обсуждаются некоторые особенности методики пробоподготовки бактериальных образцов для изучения их методом ИКФС в режиме пропускания. Представлен сравнительный анализ ИК-фурье-спектров (1) сухих образцов нативной зрелой биопленки (6 сут); (2) выделенных из биопленки бактериальных клеток, полученных путем центрифугирования; (3) матрикса биопленки (МБ); (4) фракций МБ с разными молекулярными массами, полученных путем деления препарата МБ на колонке с носителем Sepharose CL-6B, а также (5) углеводной составляющей матрикса, полученной мягким кислотным гидролизом МБ с дальнейшим разделением методом гель-проникающей хроматографии на колонке с носителем Sephadex G-50. Проанализированы особенности макрокомпонентного состава образцов по данным ИКФС в сравнении с данными химического анализа и других методов [2]. На примере проведенного исследования показана высокая информативность метода ИКФС, позволяющего изучать микробиологические объекты в их нативном состоянии (*in situ*), для оценки макрокомпонентного состава как бактериальных биопленок, так и их отдельных компонентов [2].

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 22-26-00142).

Библиографические ссылки

1. Cruz-Hernández M.A., Mendoza-Herrera A., Bocanegra-García V., Rivera G. *Azospirillum* spp. from plant growth-promoting bacteria to their use in bioremediation // *Microorganisms*. 2022. V. 10. № 5. P. 1057.
2. Kamnev A.A., Dyatlova Yu.A., Kenzhegulov O.A., Fedonenko Yu.P., Evstigneeva S.S., Tugarova A.V. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic study of biofilms formed by the rhizobacterium *Azospirillum baldaniorum* Sp245: Aspects of methodology and matrix composition // *Molecules*. 2023. V. 28. № 4. P. 1949.

Свободные радикалы, индуцируемые в реакции Фентона, и их влияние на спектральные характеристики цианокобаламина (витамина В₁₂)

Ерина А.А., Бородулин В.Б., Ищенко А.А.

МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, г. Москва

Aaerina@mail.ru

При развитии воспалительных процессов происходит истощение антиоксидантной системы организма, усиливается выработка активных форм кислорода (АФК). Свободные радикалы, как известно, выступают в роли патогена, индуцируя окислительные процессы в организме. Согласно «гемолитической» теории COVID-19, вызванного SARS-COV-2, индуцируется гемолиз эритроцитов с высвобождением железа из гемоглобина [1]. Попадая в сосудистое русло, двухвалентное железо способно вступать в реакцию Фентона с пероксидом водорода, вырабатываемого в ходе метаболического ацидоза с образованием гидроксильного радикала, который разрушает не только плазматические и митохондриальные мембраны, приводя к повреждению сосудов, но и циркулирующие компоненты в крови. Целью данной работы является изучение влияния активных форм кислорода, генерируемых в реакции Фентона, на спектральные характеристики цианокобаламина - незаменимого для организма витамина В₁₂, принимающего участие в синтезе гемоглобина и в ряде важнейших биохимических процессах, нарушение которых может привести к патологическим состояниям. В данном исследовании было изучено влияние реакции Фентона на спектральные характеристики цианокобаламина при различных концентрациях пероксида водорода в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, при постоянных значениях концентрации двухвалентного железа 0,8 моль/л и витамина В₁₂ $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Спектральная картина до и после проведения реакции Фентона показала не только смещение характеристичных для цианокобаламина максимумов поглощения (361 и 551 нм) в гипсохромную область, но и появление новых сигналов при иных длинах волн (511, 521 и 541 нм), что свидетельствует об изменениях в структуре витамина В₁₂. Установлено, что при использовании концентраций пероксида водорода в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л изменений в спектральной картине не наблюдается. Однако с увеличением концентрации пероксида водорода до значений 10^{-1} моль/л происходит снижение оптической плотности цианокобаламина при 361 нм до 75% и при 551 нм до 65%. Таким образом, изменения в структуре витамина В₁₂ могут привести к потере его биологической активности, что, в свою очередь, будет усиливать анемию и в целом изменять метаболизм организма.

Библиографический список

1. Reva I, Yamamoto T, Rasskazova M, Lemeshko T, Usov V, Krasnikov Y, et al. ERYTHROCYTES AS A TARGET OF SARS COV-2 IN PATHOGENESIS OF COVID-1 // Archiv Euromedica. 2020;10(3):5–11.

Кинетический спектрофотометрический метод количественного определения производных имидазолина

Зарубина А.О., Колесникова Т.С., Уфлянд И.Е.
Южный Федеральный Университет, г. Ростов-на-Дону
karginova@sfedu.ru

Для количественного кинетического спектрофотометрического определения тиаомидов готовились смеси растворов исследуемых веществ соответствующих концентраций и 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразида (ДФПГ) путем разбавления исходных растворов ($C = 4,0 \cdot 10^{-4}$ М). Концентрация ДФПГ была постоянной ($8,0 \cdot 10^{-5}$ М), концентрация аналитов варьировались в интервале от $1,0 \cdot 10^{-6}$ М до $2,0 \cdot 10^{-5}$ М. Период между смешением реагентов и началом регистрации кинетической кривой составлял 20 секунд. Каждая кинетическая кривая реакции псевдопервого порядка регистрировалась в течение 30 минут, величина абсорбции хромоген-радикала фиксировалась через соответствующий определяемому соединению временной интервал [1].

Параметры градуировочных функций во временном интервале от 10 до 25 минут ($Y = b \cdot C + a$, где Y – коэффициент линейной регрессии зависимости $\ln(1/C_i) - f(t)$) и метрологические характеристики методики кинетического определения приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры градуировочных функций и метрологические характеристики определения соединений.

Соединение	Параметры градуировочной функции $Y = bC + a$			$S_r, \%$	$C_{min},$ мкг/мл	ПО, мкг
	$b \cdot 10^{-2}$	$a \cdot 10^3$	ρ			
1,3-Н-имидазолин-2-тион	26,4	-26	0,999	2,0	16	12
1-Метил-имидазолин-2-тион	5,90	-0,20	0,995	5,9	2,0	6,7

Установлено, что для реакции псевдопервого порядка между изученными тиаамидами и хромоген-радикалом скорость взаимодействия находится в линейной корреляции с их аналитическими концентрациями.

Разработанная методика определения тиаомидов была апробирована при анализе мочи здорового человека. Анализируемый образец готовили модификацией свежесобранной мочи стандартным раствором тиаоида в фосфатном буферном растворе, кислотность которого составляла 6,86 ед. рН.

Экстракцию тиона проводили тремя порциями этилацетата по 5 мл из 5 мл мочи. Экстракты упаривали при комнатной температуре, сухой остаток растворяли в 50 мл этанола (с добавкой уксусной кислоты в количестве 0,04% по объему). Полученный раствор подвергали спектрофотометрическому анализу с ДФПГ.

Таким образом, разработанный быстрый и простой метод количественного определения тиаомидов демонстрирует высокую точность и правильность полученных результатов. Его успешная апробация позволяет рекомендовать его для использования в анализе биологических жидкостей.

Библиографические ссылки

1. M.S. Chernov'yants, T.S. Kolesnikova, A.O. Karginova // Talanta. – 2016. – V. 149. – P. 319–325.

Применение метода УФ-спектрофотометрии для анализа витамина Е на поверхности кожи человека

Зуев Б.К., Волошина Е.С.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва

peunkova.el@yandex.ru

Витамин Е и, в первую очередь, альфа-токоферол, признан одним из лучших антиоксидантов, которому уделяется все больше внимания в индустрии ухода за кожей. Количество косметических средств, содержащих α -токоферол ацетат постоянно растет. Уровень витамина Е в коже зависит от его приема внутрь или местного применения [1]. Проведение исследований трансдермальных свойств жирорастворимых витаминов связано с необходимостью разработки методик определения количества и распределения препарата на поверхности кожи, кинетики его впитывания, которые позволят обосновать выбор оптимальных дозировок препарата для косметических средств.

Данная работа посвящена исследованию возможности применения метода УФ-спектрофотометрии для количественного определения витамина Е на поверхности кожи методом градуировочного графика. В основу предлагаемой методики легла методика показателя «Подлинность», представленная в ГФ РФ [2]. В рамках исследования с целью удешевления анализа абсолютизированный этанол, был заменен на изопропанол для очистки поверхностей (99,9%), эквивалентность результатов и спектров при замене этилового спирта на изопропиловый была доказана.

Апробация разработанной методики была проведена в рамках исследования равномерности распределения веществ на поверхности кожи. Как видно из рисунка 1, результаты имеют разброс, однако суммарное количество вещества, найденное на коже, соответствует количеству вещества, нанесенного на кожу, с учетом потерь при нанесении.

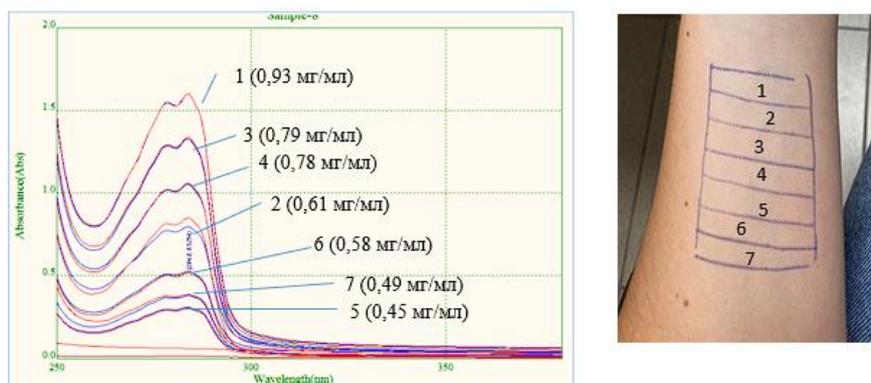


Рисунок 1. Оценка равномерности распределения витамина Е на поверхности кожи.

Таким образом, предложенная методика, по мнению авторов, может быть использована для количественного определения витамина Е на поверхности кожи, а также для оценки его трансдермального проникновения.

Библиографические ссылки

1. Лудан В. В., Польская Л. В. Роль антиоксидантов в жизнедеятельности организма //Таврический медико-биологический вестник. – 2019. – Т. 22. – №. 3. – С. 86-92.
2. Государственная фармакопея РФ. М.: Медицина, 2008. – 12-е изд. – Часть I. – С. 644-646.

Сорбционно-спектрофотометрическое определение азокрасителей в биологически активных добавках и пищевых продуктах с применением магнитных наночастиц, модифицированных катионным полиэлектролитом

Казимирова К.О., Штыков С.Н.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет
им. Н.Г.Чернышевского, г. Саратов
kazimirova-ks@mail.ru*

В настоящее время дефицит натуральных красителей, дороговизна производства привели к их широкой замене синтетическими азокрасителями при производстве пищевых продуктов и биологически активных добавок (БАД). Их высокая устойчивость к изменениям кислотности среды, времени хранения, стабильность к нагреванию и действию света, большая цветовая палитра полностью удовлетворяют требованиям потребителя. Спектрофотометрический метод анализа, вследствие способности красителей поглощать электромагнитное излучение видимой, УФ и ИК области спектра стал основным методом их детектирования и количественного определения. Несмотря на универсальность данный метод имеет ограниченную чувствительность определения, зависящую от молярного коэффициента поглощения красителя. Сорбционно-центрирование методом магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ) в сочетании со спектрофотометрией позволяет снизить нижнюю границу определения азокрасителей и одновременно значительно сократить время центрирования по сравнению с другими методами. Актуальность разработки высокоэффективных способов контроля содержания азокрасителей в БАДах и безалкогольных напитках связана с их токсичностью и возникновением побочных негативных реакций и заболеваний при избыточном употреблении таких объектов.

Модификация наномагнетита катионным полиэлектролитом позволила стабилизировать коллоидную систему, снизить полидисперсность частиц, а также способствовала извлечению более 95% анионных азокрасителей Тартразина E102, Аллюра красного (AC) E129, Пунцового красного (P-4R) E124 и Азорубина E122 из водных растворов в широком диапазоне pH среды. Поиск оптимальных параметров сорбции и центрирования выбранных аналитов на МНЧ, модифицированных катионным полиэлектролитом, ориентирован на создание методик их сорбционно-спектрофотометрического определения в БАДах: таблетки шипучие «Vitascience» с содержанием магния, витамина С и железа, сиропе Гренадин «ProffSyrop» а также в безалкогольных напитках «Mountain Dew» и «Черноголовка» со вкусом тархун. Содержание азокрасителей в надосадочной жидкости находили по градуировочным графикам, линейность которых сохранялась в интервале от 0.3 до 6 мг/г. Установлена возможность регенерации поверхности сорбента и его повторного использования при применении в качестве элюента 0,1М гидроксида натрия. На основе полученных спектральных данных была разработана методика экстракционно-хемометрического определения смеси азокрасителей E124, E122 и E129 в сиропе и в БАД с применением метода PLS. Коэффициенты детерминации градуировочных графиков «предсказано – измерено» составили более 0,98. Главным достоинством разработанной методики стала возможность снижения предела фотометрического обнаружения азокрасителей в 12,5 раз, экспрессность пробоподготовки, а также возможность разделения близких по спектральным характеристикам азокрасителей ($\Delta\lambda=10\text{nm}$) из смеси. Оценены прецизионность и правильность определения разработанным сорбционно-спектрофотометрическим методом.

Работа выполнена при поддержке РФФ, проект № 21-13-00267

Возможности и особенности неразрушающего анализа бактериальных клеток и биопленок методом ИК-фурье-спектроскопии

Камнев А.А.

Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов ФИЦ СНЦ РАН,

г. Саратов

a.a.kamnev@mail.ru; aakamnev@ibppm.ru

Методы молекулярной спектроскопии ввиду возможности отслеживать изменения состава и структуры исследуемых объектов на молекулярном уровне и во многих случаях без разрушения образца имеет особое значение для анализа биологических объектов. Последнее связано с тем, что молекулярно-структурные особенности биомакромолекул и надмолекулярных систем, включая межмолекулярные и внутримолекулярные взаимодействия, определяют их физиологическую активность и функциональность. При этом возрастает важность правильного проведения спектроскопического анализа во всех его аспектах для достижения основной цели – получения экспериментальных данных, адекватно отражающих состояние и свойства исследуемой биосистемы.

В данном пленарном докладе будут рассмотрены некоторые наиболее значимые особенности методологии и пробоподготовки бактериальных клеток (в составе различных образцов бактериальных культур, включая биопленки – одну из главных форм существования бактерий), а также интерпретации экспериментально получаемых спектроскопических данных для неразрушающего (*in situ* и *in vivo*) анализа методом инфракрасной (ИК) фурье-спектроскопии (ИКФС). На примерах собственных исследований, включающих в качестве объектов ряд агробиотехнологически важных фитостимулирующих ризобактерий (см. [1], а также обзор [2] и цитируемые в нем работы), и избранных литературных данных, опубликованных в последние годы, будут обсуждены возможности метода ИКФС для спектроскопического анализа макромолекулярной структуры и относительного состава компонентов клеток и матрикса биопленок, их изменений под воздействием факторов окружающей среды, накопления внутриклеточных резервных биополимеров и др. Будут также приведены примеры встречающихся в литературе наиболее типичных неточностей и ошибок как методологического характера, так и возникающих при интерпретации ИК-спектроскопических данных, проанализированы их причины и даны рекомендации, позволяющие их избегать [2].

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 22-26-00142).

Библиографические ссылки

1. Kamnev A.A., Dyatlova Yu.A., Kenzhegulov O.A., Fedonenko Yu.P., Evstigneeva S.S., Tugarova A.V. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic study of biofilms formed by the rhizobacterium *Azospirillum baldaniorum* Sp245: Aspects of methodology and matrix composition // *Molecules*. 2023. V. 28. № 4. P. 1949.
2. Камнев А.А., Тугарова А.В. Особенности методологии инфракрасной фурье-спектроскопии и интерпретации спектроскопических данных при анализе микробиологических объектов // *Журн. аналит. химии*. 2023. Т. 78. № 10.

Применение масс-спектрометрии для оценки эффективности экстракта из кокосовой пыли в качестве ингибитора коррозии стальной арматуры в бетоне

Као Ньят Линь¹, Зяблов А.Н.²

¹Приморское отделение Совместного Российско-Вьетнамского тропического научно-исследовательского и технологического центра, г. Нячанг, Вьетнам

²Воронежский государственный университет, г. Воронеж

alex-n-z@yandex.ru

Кокосовая пыль является побочным продуктом при переработке кокосового волокна и обладает способностью удерживать значительное количество влаги. Доля пыли в кокосовой скорлупе составляет около 35% от массы сухого остатка [1]. В настоящее время использование кокосовой пыли в хозяйственных целях ограничено. Несколько исследований показали, что экстракты кокосовой пыли содержат значительное количество органических соединений, таких как таннины, полифенолы, флавоноиды, сапонины, алкалоиды, и могут потенциально использоваться в качестве ингибиторов коррозии металлов [2, 3].

Целью работы было получение и анализ экстракта из кокосовой пыли, а также оценка его эффективности в качестве ингибитора коррозии стальной арматуры в бетоне методом масс-спектрометрии.

В ходе данного исследования был выполнен фитохимический скрининг экстракта кокосовой пыли. Предварительный качественный анализ позволил обнаружить присутствие следующих соединений: флавоноиды, таннины, полифенолы, сапонины, алкалоиды, флобатаннины и антрахиноны. Анализ ИК спектра экстракта подтвердил присутствие функциональных групп, содержащих атомы кислорода и азота, а также ароматических колец, что является характерным для типичных ингибиторов коррозии.

Результаты анализа масс-спектрометрии позволяют разделить пассивное состояние и локальную активацию с образованием продуктов коррозии (соединений Fe и Cl) на поверхности низкоуглеродистой стали Ст3 в водной вытяжке из бетона в зависимости от добавки 1 М хлоридов. При введении в раствор экстракта из кокосовой пыли при содержании 2.0 г/дм³, соединения Fe и Cl не обнаружены на поверхности металла. При этом свободные хлориды присутствуют на поверхности, но не вызывают локальную активацию. Анализируемое вещество на основе экстракта кокосовой пыли может рассматриваться как потенциальный ингибитор коррозии стальной арматуры в бетоне в присутствии хлоридов. Защитный эффект будет проанализирован в ходе дальнейших экспериментов в модельных водных растворах и бетонах.

Библиографические ссылки

1. Tram T.T.N., Yen T.P., Anh T.T., Tung H.T., Ngan H.T.M., Nhut D.T. Somatic embryogenesis of *Polyscias fruticosa* L. Harms via culturing ex vitro leaf explant // Vietnam Journal of Biotechnology. 2020. Vol.18. No.3. P.497-506.
2. Umoren S.A., Obot I.B., Israel A.U., Asuquo P.O., Solomon M.M., Eduok U.M., Udoh A.P. Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using coconut coir dust extracted from water and methanol as solvents // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2014. Vol.20. No.5. P.3612-3622. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.12.056
3. Umoren S.A., Solomon M.M., Eduok U.M., Obot I.B., Israel A.U. Inhibition of mild steel corrosion in H₂SO₄ solution by coconut coir dust extract obtained from different solvent systems and synergistic effect of iodide ions: Ethanol and acetone extracts // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2014. Vol.2. No.2. P.1048-1060. DOI: 10.1016/j.jece.2014.03.024

Селективность ИК -детектирования оксидов углерода при определении кислорода в методе восстановительного плавления

Карташова Е.С., Данилов Д.А.

*Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург*

k543lena5@yandex.ru

Актуальность определения газообразующих (ГО) примесей в материалах новой техники неоспорима. Всё большую популярность в определении содержания таких примесей набирает экспрессный и недорогой метод восстановительного плавления, который изначально разрабатывался для контроля ГО примесей в металлах, сплавах, а затем нашёл широкое применение для анализа керамики. Сейчас на его основе создаётся всё больше методик для определения содержания кислорода в солевых системах.

Метод основан на высокотемпературной газовой экстракции, совмещенной с химическим обращением кислорода пробы в аналитически активную форму (монооксид или диоксид углерода), которая потоком газа-носителя транспортируется в область детектирования. Для детектирования применяется метод ИК-абсорбции, избирательность которого обеспечивается встроенным интерференционным фильтром, настроенным на область поглощения СО или СО₂.

Последнее время всё больше вопросов возникает к селективности применяемого метода детектирования. Это связано с тем, что качественный состав газовой смеси, исходящей из печи экстракции неоднозначен и существует вероятность образования соединений поглощающих ИК-излучение в диапазоне длин волн близкому к диапазону поглощения оксидов углерода.

Для определения качественного состава газовой смеси, исходящей из печи экстракции в методе восстановительного плавления, был применен газохроматографический анализ с масс-спектрометрией. Для осуществления пробоотбора газоанализатор Horiba EMGA620W/C снабжался системой газоотведения, конец трубки которой был помещен в виалу. Затем пробу анализировали на газовом хроматографе с масс-спектрометром (Clarus 600 MS, PerkinElmer).

С помощью библиотеки NIST-2008, были идентифицированы соединения, формирующие газовую фазу при реализации метода восстановительного плавления (ацетилен – С₂Н₂, пропен - С₃Н₆, синильная кислота – СНН, пропиин - С₃Н₄, аллен - С₃Н₄).

В ходе исследований было выявлено, что на образование побочных соединений, вносящих вклад в формирование аналитического сигнала, влияет присутствие водородсодержащих соединений в анализируемом образце. Это требует учёта влияния содержащегося в пробе водорода на измеряемое содержание кислорода, что невозможно без знания его концентрации. Решением обнаруженной проблемы может стать использование более селективного детектора оксидов углерода или введение системы удаления паразитных примесей.

Спектрофотометрическое определение некоторых β -лактамных антибиотиков в их бинарных смесях с использованием метода проекций на латентные структуры

Кетруш Е.Ф., Мурсалов Р.К., Силаев Д.В., Русанова Т.Ю.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, г. Саратов

tatyanaly@yandex.ru

В лекарственных препаратах (ЛП) нередко используют сочетание двух и более активных фармацевтических ингредиентов (АФИ) для усиления фармакологического эффекта и удобства применения комбинированных препаратов. Трудоемкое и сложное предварительное разделение АФИ, входящих в состав комбинированных препаратов и обладающих сходными физико-химическими свойствами, затрудняет проведение экспресс-анализа при контроле качества в лаборатории. Хемометрические алгоритмы, являющиеся на сегодняшний момент перспективными, экспрессными и не требующие больших трудозатрат являются альтернативой трудоемким процедурам, связанным с предварительным разделением компонентов смеси и использованием дорогостоящего оборудования при анализе. Целью данной работы являлась оценка возможности использования сочетания метода спектрофотометрии с хемометрическими алгоритмами (метод проекций на латентные структуры, ПЛС) для количественного определения некоторых β -лактамных антибиотиков в их бинарных смесях.

Объектами исследования выбраны антибиотики пенициллинового (Амоксициллин, Амох) и цефалоспоринового (Цефуроксим Cefur Цефтриаксон Cefт Цефотаксим Cтаx Цефазолин Cef) рядов. Изучены пять бинарных смесей Cefur-Cef, Cefт-Cтаx, Cefur-Cтаx, Cefт-Cef и Cefur-Амох. Для каждой бинарной смеси приготовлены серии из 24 модельных растворов с различным соотношением антибиотиков. Электронные спектры поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-1800 в диапазоне 220-350 нм с шагом регистрации в 1 нм. Определение антибиотиков проводили двумя вариантами метода проекций на латентные структуры: ПЛС-1 и ПЛС-2. Методом перекрестной проверки подобрано количество смесей в обучающем и проверочном наборах. Исходя из значений среднеквадратичных ошибок предсказания, выбраны оптимальные числа латентных переменных. Проверку правильности определения проводили методом «введено-найдено».

Установлено, что при использовании хемометрических методов ПЛС1 и ПЛС2 для систем «цефалоспорин : цефалоспорин» наблюдаются меньшие значения среднеквадратичных отклонений по сравнению с системами «цефалоспорин : пенициллин».

Таким образом, показана возможность отдельного спектрофотометрического определения исследуемых антибиотиков в их бинарных смесях с применением хемометрического алгоритма ПЛС. Установлено, что все исследованные модели дают высокие значения коэффициентов корреляции и тангенсы угла наклона зависимостей «измерено-предсказано» близкие к единице, что позволяет рекомендовать предложенный способ для практического использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-23-00420.

Индикаторная бумага, модифицированная серебросодержащими нанокompозитами: получение и возможности применения в анализе

Колесникова Т.С.¹, Горбунова М.О.^{1,2}, Уфлянд И.Е.¹, Зарубина А.О.¹

¹*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону*

²*Ростовский государственный медицинский университет, г. Ростов-на-Дону*

tkol@sfedu.ru

Современные задачи аналитической химии приводят к все более широкому использованию в анализе тест-методов – простых приемов идентификации и определения веществ на месте отбора проб. Как правило, они не требуют наличия громоздкого лабораторного оборудования и сложной пробоподготовки. Совершенно очевидно, что для проведения оперативного внелабораторного анализа целесообразно использовать химические реагенты, нанесенные на удобный в использовании носитель. В настоящее время для этих целей широко используются тест-полоски, индикаторные порошки и таблетки, при этом остается важным поиск новых реагентов, обладающих требуемыми химико-аналитическими параметрами. В качестве таких реагентов в последние годы интенсивно исследуются нанокompозитные материалы на основе наночастиц серебра.

Целью настоящей работы являлось создание нового твердофазного аналитического реагента путем импрегнации целлюлозного носителя коллоидным раствором серебросодержащих нанокompозитов и изучение перспектив его использования для оценки содержания иодид-ионов.

Металлосодержащие нанокompозиты (Ag NPs) были синтезированы сопряженным термолизом циннамата серебра. Для получения реактивных индикаторных бумаг (РИБ) выбраны марка носителя (Whatman 595), способ нанесения (погружение), условия сушки (80°C). Контроль поверхности образцов бумаги показал, что в выбранных условиях достигается наиболее равномерная ее модификация. На основании изучения спектральных характеристик РИБ и их изменений в присутствии иодидов сделан вывод о перспективах использования РИБ в качестве тест-полосок. Кроме того, продемонстрирована возможность применения полученных твердофазных аналитических реагентов в количественном анализе путем регистрации оптических эффектов методом цветометрии. Разработана чувствительная методика определения концентрации иодид-ионов в диапазоне 0.03–1.60 мг/л с предварительной газовой экстракцией, не уступающая по своим метрологическим характеристикам разработанным ранее методикам с использованием РИБ, модифицированных треугольными наночастицами серебра [1, 2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 22-13-00260.

Библиографические ссылки

1. Gorbunova M.O., Apyari V.V., Baulina A.A., Garshina M.S., Kulyaginova M.S., Shevchenko A.V., Furletov A.A., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu.A. An improved step-by-step airflow/paper-based colorimetric method for highly selective determination of halides in complex matrices // *Talanta*. 2020. V. 219. P. 121254.
2. Gorbunova M.O., Baulina A.A., Kulyaginova M.S., Apyari V.V., Furletov A.A., Volkov P.A., Bochenkov V.E., Starukhin A.S., Dmitrienko S.G. Dynamic gas extraction of iodine in combination with a silver triangular nanoplate-modified paper strip for colorimetric determination of iodine and of iodine-interacting compounds // *Microchimica Acta*. 2019. V. 186. № 3. P. 188.

Цветометрическое определение хлорид-ионов с использованием газовой экстракции и индикаторной бумаги, модифицированной серебросодержащими нанокompозитами

Колесникова Т.С.¹, Горбунова М.О.^{1,2}, Уфлянд И.Е.¹

¹*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону*

²*Ростовский государственный медицинский университет, г. Ростов-на-Дону*

tkol@sfedu.ru

В последнее время наблюдается все более возрастающий интерес химиков-аналитиков к металлосодержащим нанокompозитам. Уникальность проявляемых ими свойств, обусловленная структурой, открывает широкие возможности их применения в анализе в качестве оптических сенсоров. Тот факт, что хлорид-ион – один из основных нормируемых компонентов, обуславливает актуальность разработки экономичных и доступных средств для его определения в различных объектах во внелабораторных условиях. Несмотря на широкое разнообразие химических и физико-химических методов оценки содержания хлоридов, достаточно перспективным сейчас считается применение твердофазных аналитических реагентов, поскольку это часто позволяет значительно увеличить чувствительность и селективность анализа. В настоящей работе рассмотрена возможность использования реактивной индикаторной бумаги (РИБ), модифицированной серебросодержащими нанокompозитами, для определения хлорид-ионов с помощью динамической газовой экстракции.

Металлосодержащие нанокompозиты были синтезированы сопряженным термолизом итаконата серебра. Индикаторная бумага была получена импрегнацией бумаги марки Whatman 595 коллоидным раствором синтезированных наночастиц. Реакция между хлоридами и подобранным окислителем проводилась в реакционном сосуде установки для динамической экстракции газов. Образовавшийся Cl_2 извлекался потоком воздуха и достигая поверхности РИБ, закрепленной в индикаторном устройстве, взаимодействовал с серебром. При этом в реакционной зоне РИБ наблюдалось изменение окраски от серебристо-серой до светло-бежевой. По завершении реакции полоски бумаги вынимались и сканировались на белом фоне. Полученные изображения обрабатывались в графическом редакторе Adobe Photoshop в режиме RGB путем усреднения соответствующих цветовых координат отдельных пикселей внутри круглой реакционной зоны. Установлено, что в выбранном диапазоне концентраций ($\text{C}(\text{Cl}^-)$, мг/л: 0.15–0.24) зависимость R-, G- и B-координат от концентрации хлорид-ионов адекватно описывается экспоненциальным уравнением первого порядка $y = y_0 + A(1 - e^{-c/t})$. Путем сравнения параметров экспоненциальных уравнений установлено, что наиболее чувствительной к концентрации хлоридов в растворе является красная координата системы RGB.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 22-13-00260.

Спектрофотометрическое определение альдегидных групп в твердофазных сорбционных материалах на основе силикагеля

*Коншина Дж. Н., Лупанова И. А., Ефименко С. Е., Коншин В. В.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
jfox@list.ru*

Функционализированные силикагеля являются одними из самых востребованных материалов в различных областях химии. Они используются как сорбенты, носители катализаторов, материалы для иммобилизации биологически активных соединений, в том числе ферментов, фазы для различных видов хроматографии, гетерогенные реагенты и полупродукты для синтеза твердофазных экстрагентов. Наличие ковалентно закрепленной реакционноспособной альдегидной группы на поверхности матрицы, легко вступающей во взаимодействие с первичными аминогруппами биологических молекул, является ключевым моментом при реализации различных биохимических протоколов.

Предложена простая и надежная спектрофотометрическая методика определения альдегидных групп на поверхности силикагеля с использованием 2,4-динитрофенилгидразина, в основе которой лежит реакция конденсации между привитыми на поверхности альдегидными группами и 2,4-динитрофенилгидразином. Количественную оценку содержания привитых альдегидных групп предложено рассчитывать по разности между исходным количеством 2,4-динитрофенилгидразина и оставшимся в растворе после проведения реакции. Установлена необходимость поддержания постоянства кислотности среды, путем добавления H_2SO_4 . Показано, что при $\lambda = 340$ нм выполняется основной закон светопоглощения в диапазоне концентраций $2.5 \cdot 10^{-5} - 12.5 \cdot 10^{-5}$ М. Проведена проверка правильности предложенной методики, с использованием процедуры оперативного контроля правильности результатов химического анализа в соответствии с РМГ 76-2014. Данная процедура предусматривает определение альдегидных групп в модифицированном материале при кратном варьировании навески силикагеля, и использовании в качестве характеристики погрешности среднеквадратичного отклонения повторяемости результатов измерений. Предложенная методика определения альдегидных групп была апробирована на образцах силикагеля, с закрепленной альдегидной группой, полученных в нашей научной группе.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки РФ (номер темы FZEN-2023-0006) с использованием оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» КубГУ.

Новые функционализированные силикагели для сорбционно-спектроscopicкого определения Ag (I)

Коншина Дж.Н., Ельков Н. А., Лупанова И. А., Коншин В. В.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
jfox@list.ru

Модифицирование различных матриц N,S-лигандами позволяет получать эффективные материалы для концентрирования переходных металлов. Одним из самых простых и доступных N,S-лигандов является тиосемикарбазид, который сам по себе и в виде производных эффективно координирует многие металлы, что используется в различных методиках выделения и определения широкого круга элементов.

Ранее нами продемонстрирована возможность ковалентного закрепления тиосемикарбазида посредством взаимодействия с (3-глицидилоксипропил)-силикагелем. В рамках настоящей работы нами осуществлена иммобилизация тиосемикарбазида на серии новых альдегид-функционализированных силикагелей. Полученные тиосемикарбазон-силикагели охарактеризованы данными ИК-спектроскопии и термogrавиметрии.

Изучено распределение Ag(I) в двухфазных системах модифицированных силикагель – раствор в среде 0.1 М HNO₃. Рассчитаны значения максимальной функциональной емкости модифицированных силикагелей по отношению к Ag(I), которые лежат в диапазоне 0,25-0,45 ммоль/г.

Оценены коэффициенты селективности извлечения Ag(I) на модифицированных силикагелях по отношению к Al(III), Fe(III), Ni(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II) в условиях их 10-ти и 100-х кратных мольных избытков по отношению к аналиту, которые лежат в диапазоне $4 \cdot 10^2 - 10^3$. Потери эффективности на стадии концентрирования не происходит при варьировании объема жидкой фазы от 50-200 мл. Показана возможность эффективного селективного извлечения и концентрирования Ag(I) из растворов сложного состава.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки РФ (номер темы FZEN-2023-0006) с использованием оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» КубГУ.

Спектрофотометрическое определение 4-гидроксифенилмолочной кислоты в модельных растворах

Коровкина А. О.¹, Ву Хоанг Иен^{1,2}, Зяблов А. Н.¹

¹*Воронежский государственный университет, г. Воронеж*

²*Пищевой промышленный университет Хошимина, Вьетнам*

korovkina.ao@gmail.com

На сегодняшний день проблема лабораторной диагностики сепсиса не решена. Для диагностики сепсиса производится количественное определение фенолкарбоновых кислот (ФКК), а именно п-гидроксифенилмолочной (ГФМК) кислоты в образцах сыворотки крови. При сепсисе уровни концентраций указанных соединений существенно превышают фоновые концентрации (у здоровых людей) и концентрации при других заболеваниях и состояниях [1]. Традиционным методом количественного определения ФКК в биологических жидкостях является газовая хроматография в сочетании с масс-спектрометрией [2]. Недостатками данного метода являются высокая себестоимость и достаточно длительная продолжительность анализа. В качестве альтернативы может быть использована спектрофотометрия, которая является более быстрым и дешевым методом, чем газовая хроматография. Целью работы была разработка способа определения гидроксифенилмолочной кислоты в модельных растворах спектрофотометрическим методом.

Эксперименты проводили на спектрофотометре BioSpec-mini-SHIMADZU (Япония). Исходные стандартные растворы 4-гидроксифенилмолочной кислоты, производства «SIGMA-ALDRICH», готовили по навеске, взятой на аналитических весах, а затем методом последовательного разбавления получили серию растворов в диапазоне концентраций от 400 до 50 мг/мл.

На одном из этапов работы была установлена длина волны, соответствующая максимальному поглощению вещества, равная 277 нм. В дальнейшем определение 4-гидроксифенилмолочной кислоты в водных растворах проводили при этой длине волны. По полученным результатам строили градуировочный график. Проверку правильности определения проводили методом введено-найдено. Относительное стандартное отклонение проведенного сравнения концентраций кислоты приготовленных модельных растворов и установленных с помощью спектрофотометра не превышает 10%.

Полученные в работе результаты свидетельствуют о том, что спектрофотометрический метод подходит для анализа 4-гидроксифенилмолочной кислоты в растворах.

Библиографические ссылки

1. Патент № 2423704 С1 Российская Федерация, МПК G01N 33/50, G01N 33/52. Способ лабораторной диагностики сепсиса : № 2009143996/15 : заявл. 30.11.2009 : опубл. 10.07.2011 / Н. В. Белобородова, А. С. Ходакова, А. Ю. Оленин.
2. Разработка и адаптация к условиям клинической лаборатории методик газохроматографического определения фенолкарбоновых кислот в сыворотке крови / В. В. Мороз, Н. В. Белобородова, А. Ю. Бедова [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2015. – Т. 70, № 4. – С. 418.

Применение спектроскопии КР для анализа атмосферного и выдыхаемого воздуха

Костенко М.А., Петров Д.В., Зарипов А.Р.

*Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск
matvey_mtv97@mail.ru*

В ИМКЭС СО РАН ведется разработка газоанализаторов, основанных на явлении комбинационного рассеяния (КР) света. Данный метод обладает возможностью одновременного контроля концентраций всех молекулярных соединений, уровень которых превышает порог чувствительности оборудования. Метод является привлекательным для приложений газоанализа многокомпонентных сред, таких как атмосферный [1] и выдыхаемый воздух (ВВ). Важным компонентом воздуха является метан, концентрация которого на порядок меньше диоксида углерода, и для корректного измерения его содержания необходимо увеличение чувствительности КР-спектрометра. В данной работе продемонстрирована методика измерения концентрации метана в атмосферном воздухе с помощью разработанного КР-спектрометра [2]. Для усиления интенсивности сигнала КР применялась многопроходная оптическая система [3] совместно со сжатием анализируемой среды до давления 25 атм.

Концентрация метана определялась по отношению интенсивности его полосы ν_1 (2916 см^{-1}) к полосе 0–2 кислорода (3087 см^{-1}). Методика была апробирована путем измерения суточной вариации метана в атмосферном воздухе в течение 5 дней, используя КР-спектрометр и высокочувствительный CRDS газоанализатор. Результаты, полученные двумя методами, находились в хорошем согласии. Предельная чувствительность разработанного КР-спектрометра составила $\sim 100 \text{ ppb}$ для углеводородных соединений.

Помимо этого, разработанное устройство было апробировано на образцах ВВ. Полученные данные показали, что спектры анализируемых проб имеют значительные различия в области $2650 - 3150 \text{ см}^{-1}$, где располагаются полосы КР органических соединений. Достигнутая чувствительность позволяет измерять концентрации многих молекул, являющихся продуктом протекающих в организме биохимических процессов, которые могут быть использованы в качестве биомаркеров заболеваний.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FWRG-2021-0006).

Библиографические ссылки

1. Petrov D. V., Matrosov I. I., Zaripov A. R. J. Mol. Spectrosc. 348, 137 (2018).
2. Петров Д. В., Матросов И. И., Костенко М. А. Квантовая Электроника 51, 389 (2021).
3. Petrov D. V. Appl. Opt. 55, 9521 (2016).

Математическое разделение основных компонентов молока из кинетических данных, полученных методом ИК-спектроскопии с приставкой НПВО

Костюченко Ю.А., Богомолов А.Ю.

Самарский государственный технический университет, г. Самара

kostychenko_ya@mail.ru

Молоко – один из важнейших продуктов питания в рационе человека, поэтому анализ качества молочной продукции является важной задачей. Основными компонентами молока являются жир, белок и лактоза, определяющие питательную ценность, а значит, и стоимость продукта. Для определения этих показателей широко используются методы оптической спектроскопии. В настоящее время спектроскопия средней инфракрасной (ИК) области ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) является одним из наиболее распространенных методов, принятым в качестве промышленного стандарта в анализе качества молока и молочных продуктов. Колебательные ИК-спектры несут богатую структурную информацию об исследуемых компонентах, а наблюдаемые спектральные сигналы поглощения линейно зависят от их концентрации. Благодаря этому, метод используется как для качественного, так и для количественного анализа.

В настоящей работе исследованы аналитические возможности использования ИК-спектроскопии в комбинации с методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), в котором анализ осуществляется за счет слабого взаимодействия света, отраженного внутренней поверхностью кристалла, с внешним образцом. Этот метод редко используется в анализе компонентов молока из-за небольшой (3-6 мкм) глубиной проникновения в образец, что затрудняет анализ содержащихся в нем коллоидных частиц – глобул жира и мицелл белка. Предложенный подход, состоящий в спектральном наблюдении процесса высушивания капли молока на НПВО-кристалле с последующим хемометрическим анализом полученного трехмерного массива данных, открывает новые возможности для исследования молока и продуктов его переработки. Предложенный подход может быть использован, как для качественного, так и для количественного анализа молока и стать основной для создания новых методов контроля качества в молочной промышленности.

Создание новой флуоресцентного красителя для обнаружения ионов Zn^{2+} в живых клетках и фиксированных срезах поджелудочной железы крыс

Криночкин А.П.^{1,2}, Словеснова Н.В.^{1,3}, Минин А.С.^{1,4}, Садиева Л.К.¹, Тания О.С.¹, Новиков А.С.^{5,6}, Копчук Д.С.^{1,2}, Валиева М.И.^{1,2}, Штайц Я.К.¹, Старновская Е.С.¹, Слепухин П.А.^{1,2}, Зырянов Г.В.^{1,2}

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

²Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

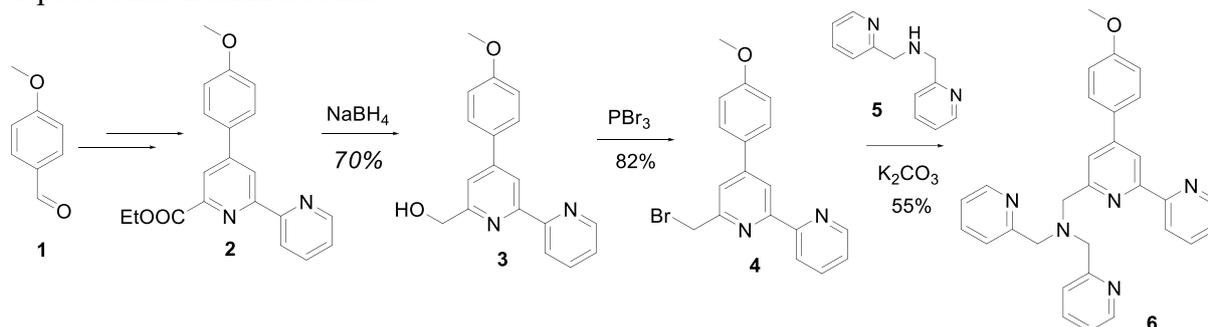
³Уральский государственный медицинский университет, г. Екатеринбург

⁴Институт иммунологии и физиологии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

⁵Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, г. Санкт-Петербург

⁶Российский университет дружбы народов, г. Москва
saarge@mail.ru

Был оптимизирован синтез лиганда на основе 2,2'-бипиридина, связывающего цинк за счет дипиколиламинового фрагмента в альфа-положении, присоединенного через метиленовый мостик.



Данный лиганд может быть использован для обнаружения катиона цинка как в живых клетках, так и в срезах тканей (рис. 1, В).

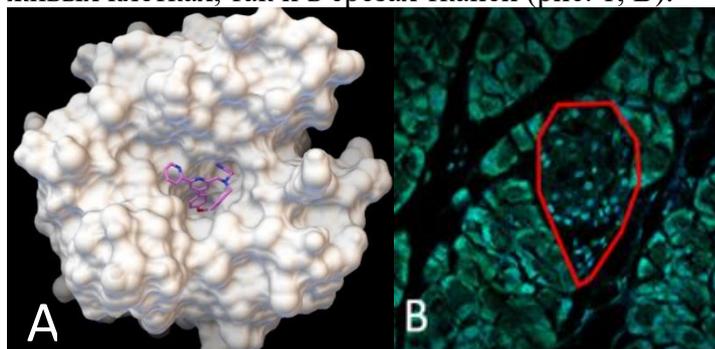


Рис. 1. Результаты докинга лиганда к молекуле карбангидразы (А) и окраска бета-клеток поджелудочной железы лигандом при облучении 405нм.

Способность лиганда связывать цинк в биологических объектах связана, по нашему мнению, с пространственным строением. Благодаря взаимному положению 4-метоксифенильного радикала и пиколиниламинового фрагмента лиганд может попасть в активный центр комплекса металл-катион цинка (на примере карбангидразы, рис. 1, А).

Влияние природы реагента на спектры поглощения и сорбцию ксантеновых красителей на наночастицах магнетита, модифицированных полиакриловой кислотой

*Кузнецова Е.В., Демидова А.С., Казимилова К.О., Штыков С.Н.
Саратовский национальный исследовательский государственный университет им.
Н.Г.Чернышевского, г. Саратов
Evgeniya1709Kuznetsova@yandex.ru*

Кислотные ксантеновые красители являются производными гетероциклического соединения ксантена. Наиболее известны флуоресцеин и его производные. Введение в молекулу атомов галогена (Br, I) увеличивает гидрофобность молекулы углубляет и усиливает окраску. Производные флуоресцеина применяют в биологии, гидрогеологии, пищевой, бытовой и аналитической химии, фармацевтике и других областях. В связи с этим необходима разработка методов их концентрирования и определения.

Одним из перспективных методов концентрирования является магнитная твердофазная экстракция (МТФЭ), которая позволяет в несколько раз сократить время пробоподготовки по сравнению с жидкостной экстракцией, хроматографией, центрифугированием или фильтрованием [1]. Важно, что магнитные наночастицы (МНЧ) не сохраняют остаточного магнетизма и после удаления магнитного поля могут быть редиспергированы. В качестве сорбента для МТФЭ был выбран магнетит, обладающий суперпарамагнитными свойствами. Для предотвращения агрегации и улучшения стабильности МНЧ их поверхность модифицировали анионным полиэлектролитом – полиакриловой кислотой (ПАК). В качестве объектов сорбции использовали ксантеновые кислотные красители – флуоресцеин (ФЛ), эозин (ЭО) и эритрозин (ЭРТ). Впервые нами была сделана попытка использовать сорбент имеющий при диссоциации заряд того же знака, что и сорбаты. Продукты синтеза характеризовали методами ИК, рентгеновской, фотон-корреляционной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии.

Спектрофотометрическим методом, контролируя остаточную концентрацию в растворе, проанализированы различные факторы (рН среды, масса сорбента, время перемешивания и концентрация красителя), позволяющие изменять химическую форму красителей и условия их сорбции на МНЧ. Установлено, что количественная сорбция в объеме 4 мл характерна для нейтральных форм ЭРТ (2 мг) и ЭО (4 мг) при концентрации красителей в интервале 10^{-6} - 10^{-5} М при рН 3-4, а ФЛ в этих условиях сорбируется только на 60%. Количественное извлечение ФЛ возможно при увеличении массы МНЧ@ПАК до 32 мг, т.е. в 10-15 раз больше. Показано, что объяснить эффект сорбции на поверхности МНЧ@ПАК можно двумя факторами: гидрофобным взаимодействием и возможностью образования водородной связи между полиэлектролитом и молекулами красителей. Участие гидрофобного взаимодействия подтверждается соответствием оптимальных условий сорбции порядку изменения коэффициента распределения красителей в системе октанол/вода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 21-13-00267)

Библиографические ссылки

1. Егунова О. Р., Константинова Т. А., Штыков С. Н. Изв. Саратовск. ун-та. Нов. серия. Сер: Химия. Биология. Экология. 2014, 14, 4 27–34.

Изучение механизма фотолиза тиокетона 2-метил-1-фенил-2-сульфанилпропан-1-тион $C_6H_5CSC(SH)(CH_3)_2$ (1) с помощью эффектов ХПЯ

Кузнецова Н.А., Порхун В.И.

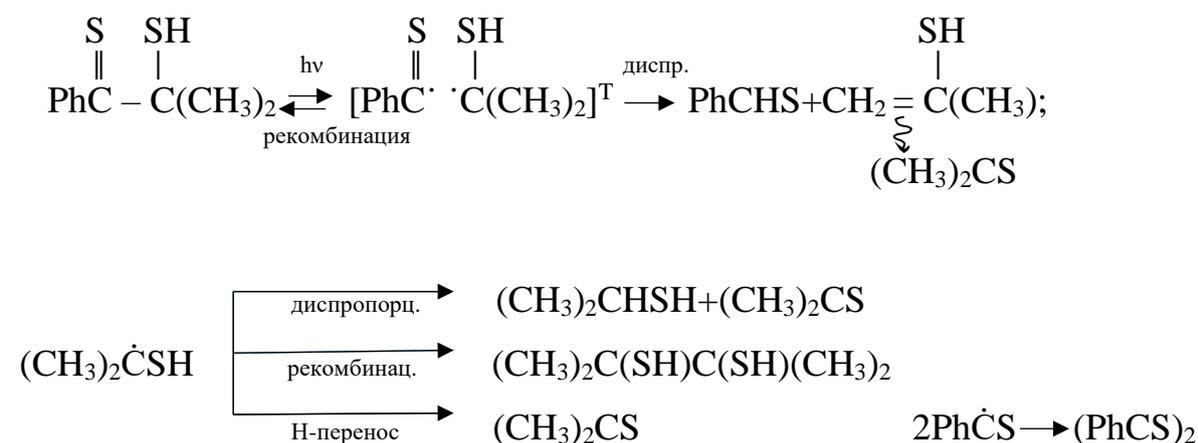
Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград

bona2803@rambler.ru

Детального изучения механизмов фотореакций тиокарбонильных соединений с помощью ядерной поляризации ядер до настоящего времени не проводилось.

В данной работе для исследования фотохимических реакций применялись эффекты ХПЯ, которые позволяют надежно и однозначно определить элементарные стадии радикальных реакций. Опыты по фотолизу проводили в модифицированном датчике ЯМР спектрометра Tesla-587A (100 МГц) на ядрах 1H и ^{13}C , облучая раствор в непрерывном и импульсном режимах с одновременной регистрацией спектра.

По данным ХПЯ в спектрах ПМР при фотолизе тиокетона (I) $C_6H_5CSC(SH)(CH_3)_2$ происходит разрыв $C-S$ связи (Норриш-1). Обнаружена ХПЯ на молекулах исходного тиона и продуктах его фотопревращения. Анализ сигналов ХПЯ позволил предложить следующий механизм фотолиза:



Применение импульсного режима инициирования фотохимической реакции при изучении механизма фотолиза тиона (I) $PhCSC(SH)(CH_3)_2$ позволило прямыми экспериментами измерить вероятности рекомбинации и диспропорционирования в радикальной паре. Соотношение коэффициентов ХПЯ соответствующих линий в спектрах ЯМР (исходного тиона и енола тиоацетона) прямо пропорционально вероятностям рекомбинации и диспропорционирования в первичной радикальной паре. Показано, что при изомеризации енола в тиоацетон привносится положительная поляризация ядер, а при превращениях радикалов в объеме – отрицательная.

В экспериментах при стационарном режиме инициирования реакции наблюдается положительная поляризация в спектрах ЯМР на ядрах водорода метильных групп тиоацетона, а при импульсном режиме инициирования - отрицательная, т.к. за время между импульсом света и в.ч. импульсом спектрометра енол не успевает изомеризоваться в кетон. Путем изменения времени задержки в.ч. импульса спектрометра, относительно светового импульса, была получена кинетика ХПЯ промежуточного продукта (енола ацетона) и определено его время жизни.

Квантовые точки сульфида кадмия – особенности корреляции сорбционных и флуоресцентных свойств в парах органических соединений

Кучменко Т.А.^{1,2}, Умарханов Р.У.¹, Конаева А.Г.¹, Звягина О.В.¹

¹*Воронежский государственный университет инженерных технологий, г. Воронеж*

²*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва*

Tak1907@mail.ru

Изменения возможностей химической сенсорики связаны с новыми материалами – наноструктурами. Предыдущие 20 лет исследований в области сенсоров были направлены на разработку физико-химических/биологических преобразователей эффекта быстрого и обратимого взаимодействия с аналитами разной природы, регистрации и последующей обработки многомерных данных одного, нескольких сенсоров. Квантовые точки сульфида кадмия в разных природных и полимерных оболочках люминесцируют при 365 нм, что наряду с сорбционными свойствами частиц можно применять как визуальный отклик системы. Полученные фазы могут быть применены как самостоятельные модификаторы газовых сенсоров разного типа, в том числе пьезорезонансного. Случаи применения модификаторов на их основе для пьезовесов паров газов единичные. Для оценки перспективности их применения в сенсорных системах изучена сорбция паров с применением пьезорезонаторов с новыми фазами на основе CdS. Одной из задач исследования является оценка корреляции результатов сорбционного взаимодействия и направления изменения оптических свойств квантовых точек CdS.

Изучены сорбционные и оптические свойства фаз квантовых точек сульфида кадмия, полученных в различных природных (желатин, декстрин) и синтетическом (поливинилпирролидон) полимерах. Объекты исследования – легко летучие органические соединения (спирты, кетоны, кислоты, альдегиды, амины) потенциальные маркеры состояния живых систем. Для изучения сорбции тонких пленок капсулированных квантовых точек CdS применяли 8-миканальные пьезокварцевые весы, на которые наносили пленки полимеров с и без квантовых точек, с самопроизвольной диффузией паров в реакционную зону. Природные (декстрин, желатин) и синтетический (поливинилпирролидон) полимеры не меняют сорбционные свойства тонких пленок в присутствии квантовых точек, но и не теряют своих индивидуальных свойств по отношению к изученным парам. Отмечена стабилизация тонких пленок полимеров в присутствии квантовых точек. Сорбционные свойства наночастиц CdS по отношению к парам приоритетных летучих биомаркёров патогенных состояний организма человека изучали на фазе CdS/желатин (поливинилпирролидон). С применением турбидиметрии изучили устойчивость коллоидной системы с наночастицами CdS при разном содержании желатина. Денситометрия при 254 и 365 нм от источника излучения применена для экспрессного контроля флуоресцентных свойств фаз на основе квантовых точек и изменения их при нагрузке парами аналитов. Также сопоставляли результаты измерения спектров люминесценции фаз на бумаге при возбуждении лазером 405 нм с разрешением 1 нм. Установлены существенные отличия в характере сорбции модифицированных КТ в разных оболочках, оценена их селективность среди изученных групп соединений. Значимым положительным результатом работы на этом этапе явилось высокая корреляция и возможность предсказания характера изменения флуоресценции фаз по сорбционным кривым аналитов, зарегистрированных на пьезовесах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 23-23-00609

ИК-спектроскопия для экспресс-контроля качества пористого кремния для нужд оптоэлектроники

Леньшин А.С., Черноусова О.В., Евдокимов А.А.

Воронежский государственный университет инженерных технологий, г.Воронеж
byolval@mail.ru

Использование и применение технологий получения и обработки функциональных наноматериалов включено в перечень критических технологий РФ. Многофункциональные наноразмерные структуры обладают уникальными физическими свойствами, которые не могут быть реализованы в объемных материалах. К таким структурам относится пористый кремний (por-Si) и современные материалы на его основе, нанокompозиты и гибридные структуры, с перспективными свойствами для создания на их основе устройств полупроводниковой нано-и оптоэлектроники, а также сенсорных элементов и материалов для биомедицинских применений.

Но, обладая интенсивной люминесценцией в видимом диапазоне por-Si и выделяясь простотой получения, пористый кремний имеет недостаточно стабильные свойства, которые по многим параметрам варьируются в широком диапазоне. Благодаря развитой поверхности por-Si подвержен нежелательным внешним воздействиям, что проявляется в деградации материала под действием воздуха, при повышенной влажности, в условиях направленного освещения. Кроме того, фазовый состав подобных структур может изменяться от поверхности к объему, что приводит к необходимости привлечения широкого комплекса различных методик исследований на основе рентгеновской и оптической спектроскопии. На ИК-спектрах пропускания (НПВО) всех образцов, имеющих наиболее яркую фотолюминесценцию, в значительной степени выражена широкая полоса $600\text{-}700\text{ см}^{-1}$ с пиком в области 616 см^{-1} , характерным для связей Si-Si, которая исчезает в образцах, не обладающих фотолюминесценцией (Рис.). Этот эффект наличия/отсутствия ИК-полосы с максимумом 616 см^{-1} можно использовать в качестве методики экспресс-контроля качества получаемого пористого кремния для нужд оптоэлектроники.

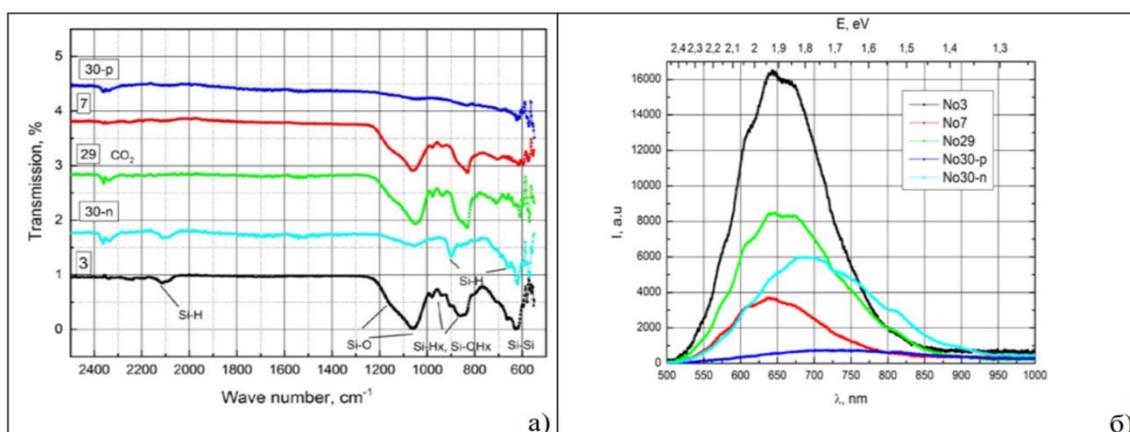


Рисунок. Si L_{2,3} USXES спектры а) и б) ФЛ-спектры ($\lambda_{\text{возб}}=405\text{ нм}$) образцов пористого кремния, полученных на подложках КЭФ (111) и выдержанных на атмосфере 30 дней
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда 19-72-10007.

Терапевтический лекарственный мониторинг с использованием спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света

Маркин А.В.

*Институт химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского, г. Саратов
av_markin@mail.ru*

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света является относительно новым методом, предложенным для проведения терапевтического лекарственного мониторинга и экспрессной оценки содержания лекарств с узким окном терапевтического действия в биожидкостях человека.

Важным преимуществом является то, что ГКР сигнал представляет собой многополосные колебательные спектры, содержащие информацию о структуре определяемых молекул. Поэтому сравнение профилей ГКР спектров целевого analyта и мешающих соединений при проведении ГКР анализа значительно облегчает выявление ложноположительных результатов, вызванных присутствием компонентов биожидкостей или не целевых лекарственных средств. Однако, несмотря на то, что ГКР сигнал имеет сложный профиль, структурно-родственные analyты (например, антибиотики одного класса) могут иметь значительное сходство спектральных профилей, что открывает возможность разработки более универсальных методик анализа. Использование учета структурной родственности analyтов позволит технически упростить методики ГКР анализа и увеличить конкурентоспособность метода в сравнении со стандартными методами анализа, используемыми в биомедицинском экспресс-анализе. Также современные КР спектрометры достаточно портативны, просты в использовании и позволяют проводить экспрессный анализ в условиях лечебных учреждений.

Однако недостаточная селективность ГКР в настоящее время ограничивает его применимость для точного определения лекарств в таких сложных смесях как биожидкости. Для преодоления данного недостатка проводят (1) совмещение ГКР с методами разделения и концентрирования, (2) модификацию ГКР подложек молекулами-рецепторами, (3) разработку мультифункциональных ГКР-активных материалов. Тем не менее, несмотря на существенный прогресс в создании эффективных ГКР подложек с улучшенной селективностью и некоторые положительные результаты по определению лекарств в реальных образцах биожидкостей, анализ метрологических характеристик существующих ГКР методик и изученных с их помощью объектов явно показал, что необходимы дальнейшие исследования и улучшения метода именно с точки зрения аналитической химии.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 23-23-00236).

Структурная родственность аналитов в ГКР спектрах фторхинолоновых антибиотиков

Маркина Н.Е., Маркин А.В.

*Институт химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, г. Саратов
n.e.markina@mail.ru*

Для оценки применимости гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) в терапевтическом лекарственном мониторинге структурно-родственных антибиотиков проведено экспериментальное и квантово-химическое изучение спектров нескольких представителей фторхинолонов (ФХ). Изучение теоретических КР спектров показало, что основные КР активные моды ФХ находятся непосредственно в хинолоновом фрагменте благодаря высокой поляризуемости его сопряженной π -электронной системы. Однако в случае ГКР спектров основной вклад приходится на пиперазиновую группу ФХ и ее заместитель, а хинолоновый фрагмент вносит лишь незначительный вклад в общий сигнал. Согласно анализу индексов реакционной способности, столь высокое влияние пиперазинового фрагмента объясняется его хорошими электрон-акцепторными свойствами, позволяющими эффективно захватывать электроны металлических наночастиц, возникающие при возбуждении поверхностных плазмон-поляритонов. С другой стороны, высокая электронная плотность хинолонового фрагмента существенно ограничивает его участие в процессе захвата возбужденных электронов за счет электростатического отталкивания, что приводит к более низкой ГКР активности данного фрагмента. Сравнение экспериментальных и теоретических спектров показало достаточно хорошее согласие, что подтверждает высокую значимость химического механизма усиления КР сигнала (перенос заряда) в интерпретации полученных результатов.

Установлено, что изменение значения рН приводит к изменению профиля и интенсивности ГКР спектров ФХ, причем использование щелочных сред позволяет добиться максимальной интенсивности и сходства спектров. Теоретическое изучение влияния процессов (де)протонирования показало, что протонирование атомов азота пиперазинового фрагмента приводит к усилению влияния данной группы на профиль ГКР сигнала за счет увеличения вероятности переноса заряда на группы атомов с избыточным положительным зарядом. С другой стороны, депротонирование приводит к усилению влияния хинолонового фрагмента и уменьшению различия в спектрах ФХ в щелочных средах, что можно использовать для класс-специфичного анализа.

Таким образом, проведенные теоретические исследования позволили объяснить экспериментальные данные и подтвердить обоснованность использования высоких значений рН при разработке методик ГКР определения ФХ, обладающих максимальной универсальностью.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 23-23-00236).

Концентрирование и тест-определение фенолов с применением нановолокна на основе полиамида

Махова Т.М., Аржанухина А.И., Доронин С.Ю.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им.

Н.Г.Чернышевского, г. Саратов

doroninsu@mail.ru

Фенол и его хлорпроизводные - приоритетные органические загрязнители природных и сточных вод. Определение их на уровне ПДК (~1 мкг/л) - актуальная аналитическая задача, которая сопряжена со стадией предварительного концентрирования таких аналитов для прямого колориметрического определения.

Цель настоящей работы - разработка способов сорбционного концентрирования нановолокном на основе полиамида-6 (ПА-6) фенола и 2-хлорфенола (2-ХФ) в виде их окрашенных дериватизатов, полученных реакциями двух типов: окислительной конденсацией с 4-аминоантипирином (система 1) и азосочетания с 4-нитрофенилдиазонием (система 2).

Колориметрически осуществлена сравнительная характеристика предложенных систем и сопоставлены их метрологические характеристики, а также особенности формирования аналитических форм в растворах и на поверхности твердой фазы нановолокна. Так, анализ кинетической зависимости реакции (система 1) показал, что антипириновый краситель не стабилен, период полураспада составил от 20 до 40 мин, что затрудняет проведение сорбции таких аналитических форм в равновесных условиях. Аналитическая форма второй реакции (система 2) достаточно стабильна и позволяет эффективно ее концентрировать нановолокном с максимальным выходом при концентрациях реагентов: 4-нитрофенилдиазоний - $3 \cdot 10^{-4}$ М, Na_2CO_3 - 0,1 М.

При варьировании *pH* 4-нитрофенилазофенол (4-НФАФ) имеет различные длины волн максимумов поглощения (в кислой среде $\lambda_{\text{max}} = 380$ нм, в щелочной – $\lambda_{\text{max}} = 480$ нм). Кислотность среды - важнейший фактор, влияющий и на эффективность сорбции фенолов. Так, с одной стороны, контроль *pH* позволяет селективно проводить сорбцию одной из таутомерных форм азосоединений, с другой, влияет на состояние функциональных групп нановолокна на основе ПА-6 и значение его поверхностного заряда. Наибольшая степень извлечения для 4-НФАФ и 4-нитрофенилазо-2-хлорфенола достигалась при *pH* = 5 и составила 86 ± 3 % и 83 ± 2 % соответственно.

Изучена кинетика сорбции фенола и 2-ХФ. Установлено оптимальное время сорбции фенолов в виде их азопроизводных нетканым материалом на основе ПА-6, которое составило 20 - 30 минут ($m_{\text{НМ}} = 0,03$ г, $V_{p-pa} = 10$ мл, $c_a = 5$ мг/л). В интервале концентраций исследуемых фенолов от 4 до 20 мг/л изотермы сорбции описываются уравнением Ленгмюра, что свидетельствует о мономолекулярном характере их сорбции. Однако область насыщения в изотермах не достигалась, поскольку при увеличении концентрации азосоединений, они агрегируют и, вследствие малой растворимости, образуют коллоидные системы.

Для сорбционно-цветометрического определения фенолов образцы НМ фотографировали, по полученным параметрам цветности строили лепестковые диаграммы (ЛД), получали линейные зависимости площади ЛД от концентрации аналитов. Так, пределы обнаружения фенола и 2-хлорфенола составили 0.13 мкМ, диапазон определяемых концентраций варьировал в пределах 0.2 - 10 мкМ, относительная погрешность определения не превышала 20 %. Оценена правильность полученных результатов, показано, что сорбционно-цветометрическое определение фенолов в водах возможно без систематической погрешности.

ИК-спектроскопическое изучение комплексов метионин – водорастворимый полимер

Мокшина Н.Я.^{1,2}, Пахомова О.А.², Иванчура П.В.², Нечепоренко Д.А.¹

¹Военно-воздушная академия имени проф. Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина, г. Воронеж

²Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина, г. Елец
moksnad@mail.ru

Метионин занимает особое место среди незаменимых аминокислот, он оказывает метаболическое, гепатопротекторное действие, необходимо для синтеза холина. С целью разработки эффективных экстракционных систем для извлечения метионина нами синтезированы поли-N-винилпирролидон (ПВП), поли-N-винилкапролактан (ПВК), поливинилформамид (ПВФ), поли-N-винилимидазол (ПВИ), поли-1-винил-1,2,4-триазол (ПВТ), полиакриламид (ПАА). Цель данного исследования – изучение комплексообразования в системах метионин – полимер методом ИК-спектроскопии.

Проанализированы характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах водных растворов полимеров до и после их взаимодействия с метионином. ИК-спектроскопию проводили на приборе «Bruker Vertex 70» («Bruker Optics», Германия), с приставкой «DIKE Miracle», с Фурье преобразователем методом нарушенного полного внутреннего отражения. Условия сканирования: 32 сканирования, разрешение 4 см⁻¹, диапазон съемки: 4000-550 см⁻¹. В ИК-спектрах образцов синтезированных полимеров отсутствуют полосы поглощения $\nu_{C=C}$, отвечающие валентным колебаниям C=C. Это позволяет заключить, что полимеризация мономеров протекает за счёт раскрытия двойной связи винильной группы. Следует отметить, что увеличение частоты валентных колебаний ОН-групп молекул воды, связанных с >C=O-группой полимеров, может свидетельствовать об ослаблении водородной связи в полимер-гидратном комплексе.

Очевидно, что комплексообразование полимеров с метионином происходит в результате формирования водородных связей между >C=O группами ПВП, ПВК, ПВФ, ПАА и функциональными группами аминокислоты. Например, в системе ПВК-метионин-вода наблюдается смещение полосы валентных колебаний $\nu_{C=O}$ лактамного цикла полимера вблизи 1627 см⁻¹ по сравнению $\nu_{C=O}$ для системы ПВК-вода, которая проявляется при 1610 см⁻¹. Для ПВТ и ПВИ происходит смещение полосы колебания $\nu_{C=N}$ азольного цикла с 1550 см⁻¹ до 1537 см⁻¹. Для ПВФ и ПАА наблюдается смещение полос поглощения аминогрупп полимеров, что указывает на возможное образование H-связей с метионином. Не исключены также гидрофобные взаимодействия метиленовых групп основной цепи полимера и бокового заместителя с соответствующими фрагментами метионина.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о структуре образующихся комплексов полимеров с метионином. Установлено, что наименее прочный комплекс образуется в системе ПАА-аминокислота, наиболее прочный – в системе ПВИ-аминокислота при концентрации метионина $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Для уточнения механизма взаимодействия полимеров с метионином в водный раствор аминокислоты вводили дополнительный компонент хлорид-ион, блокирующий ⁺NH₃-группы аминокислоты. В ИК-спектрах таких смесей практически отсутствуют изменения в характеристических полосах поглощения, соответствующих аминогруппам аминокислоты. Возможность образовывать прочные комплексы с аминокислотой позволит применять синтезированные полимеры в качестве экстрагентов при анализе фармацевтических препаратов, содержащих метионин.

Изучение кислотных центров поверхности алюмооксидной суспензии методом ИК-Фурье спектроскопии

Нифталиев С.И., Кузнецова И.В., Губин А.С., Никифорова А.Д.

*Воронежский государственный университет инженерных технологий, г.Воронеж
nastyanikifd@gmail.com*

Реакционная способность катализаторов по отношению к газам-восстановителям определяется активностью окислительно-восстановительного взаимодействия с участием хемосорбированных форм кислорода на поверхности. В связи с этим актуальным является выбор методики определения кислотно-основных свойств поверхности адсорбционных центров для разработки способов изменения концентрации и соотношения между адсорбционными центрами различной природы. Для создания автомобильных трехмаршрутных катализаторов используют суспензии на основе γ - Al_2O_3 , модифицированные ионами металлов.

Целью данного исследования являлось определение кислотных свойств синтезированных суспензий методом ИК-спектроскопии.

Исследования проводились на образцах суспензий на основе оксида алюминия, модифицированных ионами платины и европия и прокаленных при температурах 500 и 1000°C.

ИК-спектры были получены на ИК-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-08. Для определения количества кислотных центров на поверхности экспериментальных образцов в качестве молекулы-зонда использовали пиридин. Концентрацию кислотных центров оценивали из интегральной интенсивности соответствующих этим центрам полос поглощения в спектрах адсорбированного пиридина (табл.).

Таблица. Показатели кислотности суспензий

Образец	Концентрация кислотных центров, ммоль/г	
	Температура спекания - 500°C	Температура спекания -1000°C
γ - Al_2O_3	0,27	0,21
Eu,Pt/ γ - Al_2O_3	0,28	0,25
Eu/ γ - Al_2O_3	0,26	0,22
Pt/ γ - Al_2O_3	0,26	0,10

Пиридин является слабым основанием и реагирует только с сильными кислотными центрами поверхности. Концентрацию кислотных центров определяли по уравнению:

$$A=A_0 \cdot C \cdot \rho \cdot 10^{-3},$$

где A – наблюдаемое интегральное поглощение полосы, см^{-1} ; A_0 – интегральное поглощение полосы для концентрации адсорбата, ммоль/г; C – концентрация адсорбированного зонда, ммоль/г; ρ – количество катализатора, приходящего на 1 см^2 сечения светового потока, мг.

С ростом температуры спекания уменьшается концентрация кислотных центров на поверхности всех образцов. Образец, модифицированный ионами европия и платины, имеет наибольшую концентрацию кислотных центров, как при температуре 500, так и 1000°C. Полученные результаты являются заделом для продолжения работ по модифицированию алюмоплатинового катализатора ионами редкоземельных элементов для эффективной очистки выхлопных газов.

Оптические свойства углеродных точек, полученных микроволновым методом синтеза

*Новикова С.А., Насиров П.Д., Бондаренко Г.А., Грибова Е.Д.
Государственный университет «Дубна», г. Дубна
sagila@uni-dubna.ru*

В качестве аналитических меток в иммунохимических методах анализа, необходимых для формирования аналитического сигнала как функции концентрации аналита, применяют квантовые точки, однако и они не лишены таких недостатков как высокая стоимость, биотоксичность и необходимость проведения ряда трудоемких модификаций, предшествующих их конъюгации с биомолекулами. Альтернативой квантовым точкам могут служить углеродные точки (УТ) – такие системы способны обладать чувствительностью к аналиту того же порядка, при этом сами УТ биосовместимы, легко синтезируемы и дешевы в производстве. Внедрение УТ в качестве аналитических меток в иммунохимическом анализе осложнено тремя основными недостатками данных нанообъектов по сравнению с квантовыми точками: низкая стабильность, полидисперсность и меньший квантовый выход люминесценции. В данной работе приведены исследование оптических свойств УТ, полученных двумя новыми подходами синтеза, основанными на поликонденсации лимонной кислоты (ЛК) и трис-(гидроксиметил)-аминометана (Трис) и альдольно-кетоновой конденсации ацетона под действием микроволнового излучения.

Два образца УТ получали методом микроволнового синтеза: поликонденсацией Триса с ЛК и альдольно-кетоновой конденсацией ацетона. Трис – полярное соединение, имеющее относительно высокий тангенс угла диэлектрических потерь и способное вступать в реакцию с ЛК посредством образования амидной и сложноэфирной связей. В результате под действием микроволнового излучения данные вещества способны активно конденсироваться, образуя разветвленную структуру. Это свойство позволило получить УТ с хорошими оптическими характеристиками. Полученные УТ обладают превосходной растворимостью в полярных растворителях, таких как вода, спирт, ДМФА, ДМСО, ТГФ, имеют узкий и симметричный пик флуоресценции с максимумом на длине волны 405 нм и высокий для данного класса объектов квантовый выход люминесценции равный 34,22%, что может быть обусловлено эффектом эмиссии, усиленной сшивкой полимерных цепей (СЕЕ). УТ на основе полиацетиленгликолида (РАG), полученные альдольно-кетоновой конденсацией ацетона, первоначально характеризуются низкой растворимостью в воде и хорошей растворимостью в спиртах и апротонных полярных растворителях, таких как ДМСО и ДМФА, имеют широкий пик флуоресценции с максимумом в районе 460 нм и квантовый выход – 24,45%. В данной работе использовался метод гидрофилизации УТ при помощи радикального присоединения меркаптоэтиламина (МЕА) в присутствии уксусной кислоты и 4,4'-азобис(4-циановалериановой кислоты) в качестве инициатора и нагреве до 75°C в течение 1 часа. В результате, УТ на основе РАG, модифицированные МЕА показали превосходную растворимость во всех полярных растворителях, включая воду. Однако, функциональные агенты встраивающиеся в структуру полимерных фрагментов с разрывом кратных связей, вызывают обрыв резонансной цепи, что может быть причиной снижения квантового выхода люминесценции до 19,03% после проведения гидрофилизации.

Исследование спектрометрии ионной подвижности толуола, анилина и изомеров толуидина

*Осинова Е.С.¹, Лузенина Л.А.¹, Александрова Д.А.¹, Баберкина Е.П.¹, Шалтаева Ю.Р.²,
Беляков В.В.²*

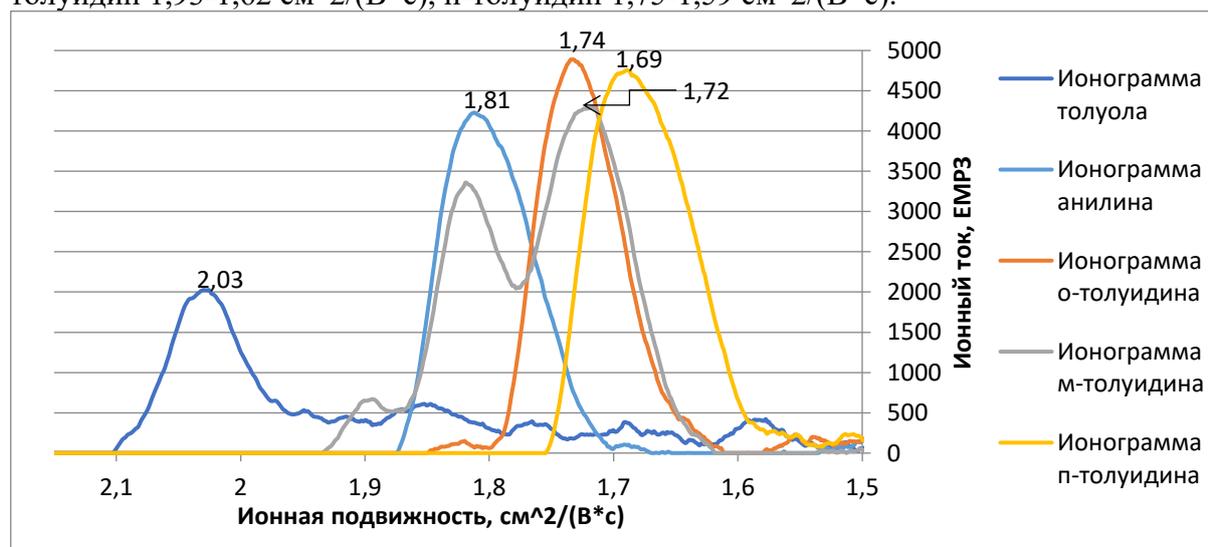
¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева Факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, г. Москва

²Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» Институт нанотехнологий в электронике, спинтронике и фотонике, г. Москва

osinovka5@gmail.com

При изучении процессов ионизации методом спектрометрии ионной подвижности (СИП) на ионно-дрейфовом спектрометре «Кербер-Т» были получены и проанализированы спектры ионной подвижности толуола, анилина и изомеров толуидина в воздушной среде.

Для математической обработки данных разработана программа на интерпретируемом языке программирования Python версии 3.3., позволяющая исследовать и анализировать большое количество спектров ИП. В ходе исследования было обнаружено, в положительной ионизации толуол имеет диапазон детектирования $2,10-1,96 \text{ см}^2/(\text{В}^*\text{с})$, анилин $1,87-1,70 \text{ см}^2/(\text{В}^*\text{с})$, о-толуидин $1,80-1,61 \text{ см}^2/(\text{В}^*\text{с})$, м-толуидин $1,93-1,62 \text{ см}^2/(\text{В}^*\text{с})$, п-толуидин $1,75-1,59 \text{ см}^2/(\text{В}^*\text{с})$.



Выводы: При исследовании ионно-дрейфовым спектрометром «Кербер Т» (производство ГК «Южполиметалл-Холдинг» г. Москва) можно обнаружить толуол, анилин и изомеры толуидина, которые являются аварийно химически опасными веществами.

Сорбционно-цветометрическое определение димедрола.

*Османова М.М., Тихомирова Т.И., Мирзаева Х.А.
Дагестанский государственный университет, г. Махачкала
mrs.osmanova@yandex.ru*

Внедрение в практику химического анализа метода химической цветометрии (МХЦ) позволяет без применения сложного аппаратного оформления различать спектрально близкие вещества и получать дополнительные к спектрофотометрическим данные о них. МХЦ количественно описывает цвет объектов, т.е. на основе имеющихся спектральных характеристик химических систем рассчитываются координаты и математическое описание цвета [1]. Математическое описание цвета в МХЦ базируется на том, что любой результирующий цвет, в зависимости от цветоизмерительной системы (CIEXYZ, RGB, CIELAB и др.), можно представить в виде суммы определенных количеств трех независимых друг от друга линейно цветов [2,3].

Значительный рост производства и потребления лекарственных препаратов требует контроля их качества, в особенности наркотических и одурманивающих, к числу которых относятся и димедрол (ДМ). Аналитический контроль этого препарата осуществляют в основном титриметрическим методом [4], который трудоемок, недостаточно чувствителен и селективен.

Нами предложен метод определения ДМ, основанный на сорбции его окрашенного ионного ассоциата с азокрасителем Конго красным (Кк) на пенополиуретане. Установлено, что Кк сорбируется на ППУ до рН 6, а его ионный ассоциат с ДМ до рН 11. Максимальное сорбционное извлечение достигается при рН=8 и $\tau=60$ мин контакта сорбент-сорбат. Координаты цвета сорбатов регистрировали на СФ-56 (ЛОМО, Россия).

Получение тест-шкал для визуального определения ДМ с применением градуировочной зависимости общего цветового различия (ΔE) от его содержания в растворе позволяет свести к минимуму погрешности тест-методики и количественно описать не только интенсивность, но и изменение цвета. Градуировочный график в координатах $\ln \Delta E = f(c_{\text{ДМ}})$, мг/мл) линейен в диапазоне концентраций ДМ 0,1-0,8 мг/мл. Разработанную методику использовали для определения ДМ в растворах для инъекций, полученное содержание коррелирует с данными производителей.

Библиографические ссылки

1. Иванов В.М., Кузнецова О.В. Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 411-428.
2. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002. 304 с
3. Моногарова О.В., Осколок К.В., Апяри В.В. Цветометрия в химическом анализе//Журнал аналитической химии. 2018. Т.73. №11. 857-867 с.
4. Государственная фармакопея XIV. Том III с.3801 (дифенгдрамин)

Анализ природного газа с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния: достижения и перспективы

Петров Д.В., Матросов И.И., Зарипов А.Р.

*Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск
dpetrov@imces.ru*

В последнее десятилетие идет активное развитие метода газоанализа основанного на спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света [1]. Этому способствовало как появление мощных малогабаритных твердотельных лазеров и высокочувствительных многоканальных фотодетекторов, так и разработка специальных оптических систем, обеспечивающих высокое отношение сигнал/шум в регистрируемых спектрах. Основным преимуществом КР-газоанализаторов является возможность одновременного контроля всех молекулярных соединений анализируемой среды, концентрация которых превышает порог чувствительности спектрометра. Помимо этого, они позволяют проводить бесконтактные измерения в режиме реального времени, а также не требуют частой калибровки ввиду предельно малой деградации метрологических характеристик. Такой комплекс преимуществ делает их перспективными устройствами для анализа состава природного газа (ПГ) взамен используемых сегодня газовых хроматографов.

В докладе обсуждается современное состояние исследований в направлении анализа ПГ с помощью спектроскопии КР. Представлен разработанный экспериментальный образец КР-газоанализатора пробоотборного типа, обеспечивающий чувствительность не хуже 0.005 %. Рассмотрены особенности извлечения концентраций из регистрируемых спектров КР и предложенная для этого методика. Приведены результаты серии испытаний разработанного анализатора на различных образцах ПГ [2], которая показала, что точность измерений приближается к точности газовых хроматографов при анализе компонентов с низкими концентрациями (0.005-0.01 %) и превосходит ее при анализе компонентов с концентрациями > 0.01%. В рамках перспектив рассматривается возможность анализа сжиженного ПГ, а также удаленных *in situ* измерений с помощью оптоволоконных зондов в различных точках технологического процесса.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-77-10046, <https://rscf.ru/project/19-77-10046>.

Библиографические ссылки

1. Петров Д.В., Матросов И.И., Таничев А.С., Костенко М.А., Зарипов А.Р. Развитие и применение КР-газоанализаторов, разработанных в ИМКЭС СО РАН // Оптика атмосферы и океана. 2022. Т. 35. №2. С. 116-121
2. Petrov D.V., Matrosov I.I., Zaripov A.R., Taniichev A.S. Raman Natural Gas Analyzer: Effects of Composition on Measurement Precision // Sensors. 2022. V. 22. № 9. 3492.

Микроэкстракционное концентрирование для определения антибактериальных и нестероидных противовоспалительных лекарственных средств методами молекулярной спектроскопии

Почивалов А.С., Булатов А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

г. Санкт-Петербург

a.pochivalov@spbu.ru

Антибактериальные и нестероидные противовоспалительные лекарственные средства (ЛС) находят обширное применение в медицинской практике. Важной задачей фармацевтического анализа является контроль качества ЛС, который выполняется с целью обеспечения эффективной и безопасной фармакотерапии заболеваний человека или животных и включает количественное определение лекарственного вещества (ЛВ), его производных и примесей. Кроме того, в настоящее время вектор развития системы здравоохранения смещается в сторону индивидуального подхода к терапии заболеваний и развитию персонализированной медицины, что вызывает необходимость определения ЛВ в более сложных матрицах, таких как биологические жидкости, органы и ткани животного происхождения, для оптимизации режима дозирования ЛС. Многокомпонентный состав анализируемых проб и низкие концентрации аналитов требуют включения в общую схему анализа стадий разделения и концентрирования. Методы молекулярной спектроскопии, зачастую в сочетании с предварительным хроматографическим разделением компонентов, широко используют для определения ЛВ и их производных в различных объектах анализа.

В последнее время особое внимание уделяют разработке эффективных методов, позволяющих повысить производительность фармацевтического анализа, а также снизить трудозатраты, сократить расход проб, реагентов и образующихся отходов. Новые возможности для анализа ЛС и биомедицинских объектов открывают микроэкстракционные методы, обеспечивающие его миниатюризацию, экологическую безопасность, селективность и требуемую чувствительность. Для повышения экспрессности и прецизионности инструментального анализа проб актуальна автоматизация пробоподготовки на принципах проточных методов. В рамках доклада будут освещены подходы к микроэкстракционному выделению ЛВ из ЛС и биопроб, в том числе в автоматизированном варианте, с последующим определением аналитов методами молекулярной спектроскопии.

Почивалов А.С. выражает благодарность Санкт-Петербургскому государственному университету за финансирование его участия в 47-ой Годичной сессии Научного совета РАН по аналитической химии и в данной конференции (ID проекта в системе Pure СПбГУ 104366909).

Цифровая цветометрия как альтернатива спектрофотометрии в фармацевтическом анализе и контроле продуктов питания

Рудакова Л.В.¹, Никитина Т.Н.¹, Ветрова Е.Н.¹, Аббуд М.², Рудаков О.Б.²

¹Воронежский государственный медицинский университет, г. Воронеж

²Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж
vodoley65@mail.ru

Метод цифровой цветометрии (ЦЦМ) представляет собой альтернативу классической фотометрии. Пробоподготовка у этих методов одинакова. ЦЦМ предполагает анализ либо окрашенных образцов, либо окрашенных в результате хромофорной реакции. ЦЦМ основана на получении цифрового изображения анализируемого образца. Величина аналитического сигнала оценивается по значению цветометрических характеристик анализируемого образца (координаты цвета в различных системах, насыщенность цвета, яркость, светлота, белизна, цветовой тон и др.). Оценка качества и подлинности продукции производится путем сравнения интегральной характеристики цвета или интенсивности отдельных компонент с эталонными величинами для стандартных образцов (СО). Имея базу данных по цвету СО образцов, можно исключить субъективность оценки цвета, характерную для визуальных экспертиз. Например, контроль белизны молока по компонентам цветности *RGB* показывает заметные различия качественного и некачественного молока. Возможна количественная оценка степени белизны таблетированных и порошкообразных лекарственных средств, которая регламентируется фармакопейными статьями, но для ее оценки предлагается визуальная колориметрия. Даже цветность воды, применяемой в производстве пищевой и фармацевтической продукции, поддается оценке методом ЦЦМ. Метод применим для количественных измерений содержания окрашенных веществ в образце по градуировочным зависимостям для компонент цветности выбранной цветовой модели. Можно использовать не только собственную окраску веществ, но и продукты хромофорной реакции для неокрашенных веществ. Проведенные эксперименты для серии лекарственных препаратов, растворы которых были окрашены с помощью хромофорных реакций, показал возможность использовать типовые цветные фармакопейные тесты для количественного определения. Зависимости интенсивности компонент цвета от концентрации аналита имеют более широкие линейные диапазоны, чем оптические плотности в спектроскопии. ЦЦМ применима для фармакопейных реакций с образованием флуоресцирующих продуктов. Если использовать для анализа неокрашенных веществ не одну, а две и более хромофорных реакций, то можно получить набор аналитических сигналов как для мультисенсорного устройства, которые обрабатываются хемометрически как многомерный массив данных.

Большим преимуществом ЦЦМ является возможность анализа твердых и жидких образцов, прозрачных и непрозрачных объектов. Цветометрические методики позволяют оценивать цветность мазей, суспензий, эмульсий, масел. Возможность работать в цифровом формате выгодно отличает метод ЦЦМ от классической спектрофотометрии, делает его более информативным, доступным, документальным, более экспрессным и мобильным, в случае применения смартфонов в качестве цветорегистрирующего устройства. Он отличается простотой исполнения, доступностью аппаратуры и ПО, имеет удовлетворительные метрологические характеристики (относительная погрешность определения не превышает 8%).

Библиографические ссылки

Рудаков О.Б., Рудакова Л.В. Информационные технологии в аналитическом контроле биологически активных веществ. С.-П.: Лань. 2022. 364 с.

Калибратор мониторов как альтернатива спектрофлуориметру при определении сульфаниламидных препаратов

*Сафронова А.С.¹, Маслов М.А.¹, Горбунова М.В.¹, Аняри В.В.¹, Дмитриенко С.Г.¹,
Золотов Ю.А.^{1,2}*

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, г. Москва*

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва
anastasiia.safronova@chemistry.msu.ru*

Сульфаниламиды – это антимикробные вещества, которые используют в медицине и в ветеринарной практике. Помимо контроля качества препаратов на их основе важную задачу представляет анализ сточных вод предприятий, производящих сульфаниламиды, а также продуктов питания. Часто для этих целей применяют люминесцентную спектроскопию, но при этом существует проблема высокой стоимости и недостаточной мобильности оборудования. В ряде случаев альтернативой профессиональному оборудованию могут служить бытовые цветорегистрирующие устройства в сочетании с внешним источником возбуждения. В нашей работе для этих целей предложен калибратор мониторов. Его главные достоинства – возможность регистрации полного спектра в видимой области и отсутствие необходимости во внешнем источнике возбуждения.

Цель данной работы – изучение возможности использования калибратора мониторов в качестве альтернативы спектрофлуориметру для люминесцентного и экстракционно-люминесцентного определения сульфаниламидов.

На примере четырёх препаратов (сульфаниламида, сульфаметазина, сульфаметоксипиридазина и сульфаметоксазола) установлено, что нормированные спектры люминесценции продукта реакции сульфаниламидного препарата с флуорескамином, измеренные с помощью флуориметра и калибратора i1Pro2, совпадают по форме, т.е. калибратор мониторов можно рассматривать как альтернативу флуориметру. Показано, что определение следует проводить при pH 4 – 5 через 20 – 40 мин после смешения реагентов при концентрации флуорескамина 200 – 500 мкМ.

Оценены пределы обнаружения указанных сульфаниламидов, они составили порядка 5 – 10 нМ в случае флуориметра и 0.7 – 1.7 мкМ в случае калибратора. Хотя калибратор уступает по чувствительности профессиональному спектрофлуориметру, он выгодно отличается мобильностью, компактностью, простотой в использовании и невысокой стоимостью самого устройства и расходных материалов.

Для повышения чувствительности определения с помощью калибратора предложено проводить экстракцию флуоресцирующего продукта в виде ионного ассоциата с додецилсульфатом натрия в амилацетат. Измерения можно проводить как с разделением фаз, так и без отделения органической фазы от водной – достаточно в анализируемый раствор поместить черную полимерную мембрану-разделитель, которая самопроизвольно располагается на границе раздела фаз растворителей с разной плотностью и образует дно светонепроницаемой измерительной ячейки. Показано, что при экстракции сульфаниламида в органическую фазу в 5 раз меньшего объема коэффициент чувствительности увеличивается примерно в 2 раза, предел обнаружения снижается с 0.7 до 0.3 мкМ.

Работа выполнена в рамках темы по госзаданию АААА-А21-121011990021-7. Исследование проведено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды".

Определение влажности полимерного сырья методом спектроскопии ближней инфракрасной области

Синицын Д.А., Богомолов А.Ю.

*Самарский государственный технический университет, г. Самара
sinitsyndsamara@gmail.com*

Избыточная влажность исходного сырья во многих отраслях промышленности может существенно снизить качество конечной продукции. Ярким примером таких продуктов являются полимерные изделия. Большое количество влаги приводит к образованию в них серебристых полос на поверхности, пористости, падению прочности и другим дефектам. Поэтому влажность исходного сырья при производстве полимерных изделий должна тщательно контролироваться в ходе всего технологического процесса. В особенности это касается таких распространенных полимеров, как поликарбонат, полиамид, полибутилентерефталат, полиэтилентерефталат, АБС, акрил, полиэтилен, полистирол и других гигроскопичных пластиков.

Существуют два основных подхода к анализу содержания воды в полимерных гранулах: классические методы химического анализа и инструментальные методы, например, оптическая спектроскопия. Химические методы хоть и являются весьма точными, однако они трудозатратны, требуют пробоотбора и длительной пробоподготовки. На смену химическим методам в различных отраслях промышленности все чаще приходят инструментальные. Оптическая спектроскопия в ближней инфракрасной (БИК) области имеет большой потенциал в анализе полимеров благодаря экспрессности, гибкости и невысокой стоимости измерений. Использование оптоволоконных зондов позволяет проводить оценку качества не только в лаборатории, но и непосредственно в процессе производства. Однако, в настоящее время не разработано единой методики оценки влажности полимеров с помощью БИК-спектроскопии.

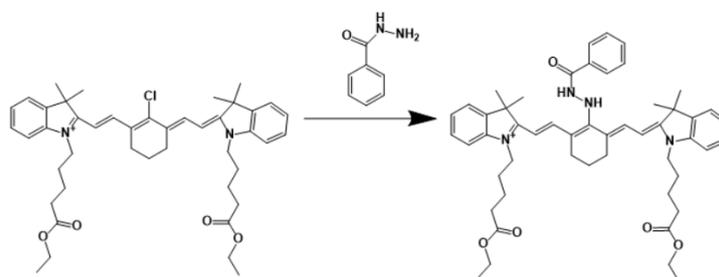
Целью данного исследования являлось проведение сравнительного анализа существующих методов, используемых для определения влажности полимеров, и разработка методики контроля влажности методом спектроскопии в БИК-области. В работе была показана возможность количественного определения влажности в порошках на примере гранул нескольких популярных полимеров: поликарбоната, полистирола, полиамида. Были построены прогностические модели для определения влажности в указанных пластиках с помощью методов хеометрики. Разрабатываемая методика позволит контролировать влажность поступающего сырья и лишь по мере надобности направлять его на энергозатратную и весьма дорогую операцию сушки. Она представляет собой продувку массы гранул горячим воздухом в псевдооживленном слое. В дальнейшем на принципах БИК-спектроскопии может быть разработана компактная оптическая мультисенсорная система для оценки влажности, оптимизированная под конкретное приложения.

Ковалентное связывание аналитов с карбоцианиновыми красителями: фотометрическое и флуориметрическое определение изониазида

Скоробогатов Е.В., Беклемишев М.К.

*Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, г. Москва
skoregy@gmail.com*

Реакции замещения в молекулах органических реагентов, приводящие к изменению спектра поглощения, представляют большой интерес. Подобные реакции могут быть положены в основу селективных фотометрических методик определения органических аналитов. В настоящей работе обнаружили, что хлорсодержащий гептаметиновый карбоцианиновый краситель селективно взаимодействует с изониазидом в присутствии бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ), при этом резко изменяется окраска, максимум поглощения в спектре смещается с 800 до 550 нм. Присутствие ряда других веществ не влияет на замещение.



Изменение окраски раствора фиксировали с помощью визуализатора. При фотометрическом определении предел обнаружения изониазида в водном растворе составил $7 \cdot 10^{-5}$ М. Исследовали также возможность определения изониазида по изменению интенсивности флуоресценции карбоцианина в ближней ИК (БИК) области. Отсутствие мешающего эффекта биологической матрицы в БИК области спектра упрощает детектирование; кроме того, БИК-флуоресценция наблюдается при меньших концентрациях красителя, чем при фотометрическом определении, что позволяет снизить предел обнаружения до $2 \cdot 10^{-6}$ М в ячейке планшета. Флуориметрическая методика позволяет определять изониазид в моче на требуемом уровне ($4 \cdot 10^{-5}$ М) за 15-20 мин без использования полноспектрального оборудования.

Авторы работы благодарят Т.А.Подругину и И.А.Дорошенко за предоставление красителя.

Спектрально-люминесцентные свойства комплексов Eu(III) с производными тетрациклина в присутствии наночастиц серебра в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ

Смирнова Т.Д., Данилина Т.Ю., Сумина Е.Г.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, г. Саратов
smirnovatd@mail.ru*

Антибиотики тетрациклинового ряда входят в перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов для медицинского применения. Они используются в клинике, ветеринарии, промышленном рыбоводстве и птицеводстве. Актуальным вопросом аналитической химии является контроль содержания тетрациклинов в пищевых продуктах, объектах окружающей среды и фармацевтических препаратах. Часто используемые на практике хроматографические методы являются дорогостоящими и требуют привлечения специалистов высокой квалификации, поэтому в последние годы приобретают популярность простые в исполнении, высокочувствительные флуориметрические способы определения антибиотиков. С целью увеличения интенсивности флуоресценции аналитической системы используют наночастицы благородных металлов или мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ). В тоже время, люминесцентные свойства тетрациклинов и их комплексов с ионами РЗЭ при совместном присутствии наночастиц благородных металлов и мицелл ПАВ практически не изучено. Целью настоящей работы явилось исследование влияния наночастиц серебра в присутствии мицелл ПАВ на эффективность внутримолекулярного переноса энергии в хелатах тетрациклинов с ионами европия. Ранее установлено, что при комплексообразовании тетрациклинов с ионами РЗЭ при рН 9 происходит перенос энергии возбуждения от триплета лиганда-тетрациклина (18100 см^{-1}) на резонансный уровень иона европия с его последующей эмиссией ($\lambda_{\text{возб}} 395 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{фл}} 615 \text{ нм}$), соответствующей переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Изучено влияние природы мицелл ПАВ на интенсивность эмиссии бинарных комплексов тетрациклина в присутствии наночастиц серебра. Показано, что только в мицеллярных средах Твин-80 наблюдается увеличение интенсивности сенсibilизированной флуоресценции хелата Eu^{3+} с тетрациклином в присутствии наночастиц серебра, что связано с особенностями строения неионогенного ПАВ, обуславливающими сольubilизацию комплекса вблизи поверхности наночастицы. Нами показано, что модификация поверхности наночастиц серебра в присутствии Твин-80 сопровождается уменьшением ζ -потенциала и увеличением размера наночастиц. Сделано предположение, что наличие двух оксиэтиленовых цепочек и углеводородного радикала ненасыщенной олеиновой кислоты Твин-80 способствуют эффективной сольubilизации комплекса на поверхности модифицированных наночастиц серебра и увеличению эффективности внутримолекулярного переноса энергии в хелате Eu^{3+} - тетрациклин. Рост интенсивности сенсibilизированной флуоресценции, возможно, связан с удалением из окружения флуоресцирующего центра молекул тушителей, - воды, а также с сокращением расстояния между донором и акцептором.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-13-00267.

Спектроскопические свойства фторхинолонов и их комплексов с ионами Tb(III) в присутствии наночастиц серебра и мицелл поверхностно-активных веществ

Смирнова Т.Д., Данилина Т.Г.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, г. Саратов
smirnovatd@mail.ru*

Норфлоксацин является противомикробным синтетическим средством группы фторхинолонов и находит применение в клинике и ветеринарии для лечения животных и птиц в сельском хозяйстве. Являясь, пиридонкарбоновым аналогом налидиксовой кислоты, норфлоксацин имеет атом фтора в положении 6 и группу пиперазина в положении 7. В целях предотвращения явления резистенции к антибиотикам, возникает необходимость в разработке простых и чувствительных способов контроля их содержания в различных объектах, - пищевые продукты, питьевая вода и почвы. Учитывая флуоресцентные свойства фторхинолонов, люминесцентные методы могут быть лучшим выбором для решения подобных задач. Увеличению сигнала эмиссии аналита способствуют реакции комплексообразования в мицеллярных средах поверхностно-активных веществ в присутствии наночастиц благородных металлов. Целью настоящей работы явилось изучение влияния наночастиц серебра на флуоресценцию комплексов норфлоксацина с ионами тербия в среде мицелл додецилсульфата натрия. Спектр флуоресценции комплекса характеризуется двумя максимумами: полоса люминесценции при 440 нм соответствует собственной флуоресценции норфлоксацина, при 545 нм - сигналу сенсibilизированной флуоресценции иона комплексообразователя. Нами установлено, что влияние наночастиц серебра на флуоресценцию комплекса зависит от кислотности среды. В слабощелочной среде, при pH 7–8 в присутствии наночастиц в диапазоне концентраций $3 \cdot 10^{-9}$ - $1 \cdot 10^{-8}$ М наблюдается возрастание сигнала интенсивности собственной и тушение сенсibilизированной флуоресценции. При pH 9 наночастицы серебра не оказывают влияние на люминесценцию комплекса. В среде мицеллярных растворов анионных поверхностно-активных веществ эмиссия комплексного соединения возрастает в условиях, оптимальных для комплексообразования, причем, сигнал сенсibilизированной флуоресценции ионов тербия превышает интенсивность собственной флуоресценции норфлоксацина, что связано, по-видимому, с солубилизацией хелата и удалением молекул-тушителей воды из ближайшего окружения флуоресцирующего центра. При совместном присутствии мицелл анионных ПАВ и наночастиц в концентрациях $1 \cdot 10^{-9}$ М - $4 \cdot 10^{-9}$ М наблюдается возрастание интенсивности сенсibilизированной флуоресценции ионов тербия в два раза и уменьшение сигнала собственной флуоресценции норфлоксацина. Показано, что модификация поверхности наночастиц серебра ионами додецилсульфата сопровождается увеличением ζ -потенциала от -30 до -78 мВ и размера наночастиц. Образующаяся супрамолекулярная система наночастиц серебра и мицелл ПАВ характеризуется свойствами мицелл и наночастиц серебра. Возрастание интенсивности сенсibilизированной флуоресценции ионов тербия, по-видимому, связано с сорбцией комплекса на модифицированных ионами ПАВ наночастицах, в результате чего, флуоресцирующий центр попадает в микроокружение ионов и мицелл ПАВ, которые экранируют его от тушителей, фиксируют «жесткую» структуру комплекса, повышая, тем самым эффективность внутримолекулярного переноса энергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-13-00267.

***n*-Диметиламинобензальдегид как фотометрический и цветометрический реагент**

*Соколова Т.А., Тумская А.В., Косырева И.В., Доронин С.Ю.
Саратовский национальный исследовательский государственный университет им.
Н.Г.Чернышевского, г. Саратов
i_kosyreva@mail.ru*

В аналитической практике *n*-диметиламинобензальдегид (*n*-ДМАБА) применяется как реагент, образующий окрашенные аналитические формы с рядом алкалоидов, индолом и его производными, первичными ароматическими аминами и некоторыми другими гетероциклическими, ароматическими соединениями. В медицине *n*-ДМАБА применяется как тест-реагент на наркотики и психотропные препараты, для диагностики некоторых заболеваний и выявления побочных реакций на лекарства. Однако проведение реакций с *n*-ДМАБА в водных растворах осложнены малой его растворимостью, а также образованием малорастворимых форм азометинов, оснований Шиффа, иминов и др. Указанные недостатки можно устранить проведением этих реакций в присутствии организованных сред поверхностно-активных веществ (ПАВ).

В связи с этим, с одной стороны, нами впервые предложено фотометрическое определение лекарственных производных *n*-аминобензойной кислоты, основанное на применении мицелл анионных и неионных ПАВ. Реализован двойной эффект «псевдофазного» (мицеллы анионных ПАВ) и «cloud point» (мицеллярно-насыщенные фазы неионных ПАВ) концентрирования аналитических форм оснований Шиффа (ОШ). Применение такого подхода позволило снизить предел обнаружения аналитов до нанограммовых количеств в установленных оптимальных условиях: рН 2 – 3; концентрации мицелл анионного ПАВ додецилсульфата натрия $(4 - 6) \cdot 10^{-3}$ М; неионного ПАВ Тритона X-114 0.2 – 0.5%.

С другой стороны, предложены индикаторные бумаги с иммобилизованным *n*-ДМАБА для визуально-колориметрического и цветометрического определения антибактериальных соединений группы цефалоспоринов (цефалексина, цефуроксима, цефотаксима, цефтриаксона, цефазолина) с применением смартфона. Цветометрическую обработку полученных изображений тест-средств осуществляли с применением цифровых технологий (программа Adobe Photoshop CS5® и разработанное авторское приложение по обработке изображений для смартфона, позволяющего исследователю в режиме реального времени получать результат количественного определения аналита). Оптимальный цветовой параметр для системы β -лактам – иммобилизованный реагент - параметр Blue (I_B). Так, например, зависимость I_B от I_{gc} антибиотика для цефалексина описывается уравнением $y = -33.0x + 136$; $r^2 = 0.98$, диапазон определяемых содержаний (ДОС) составил (0.25 – 16) мг/мл. ДОС при визуально-колориметрическом определении цефалоспоринов составил (0.13 – 16) мг/мл, с пределами обнаружения от 0.12 до 1.7 мг/мл.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, научный проект № 22-23-00420.

Колориметрическое экспресс-определение биологически активных органических аналитов

Соколова Т.А., Косырева И.В., Доронин С.Ю.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им.

Н.Г.Чернышевского, г. Саратов

Tata.Sokolova-95@yandex.ru

В настоящее время промышленностью производится широкий ассортимент биологически активных веществ (БАВ) медицинского, пищевого и сельскохозяйственного назначения. Аналитический контроль в отношении ряда БАВ органических аналитов осуществляют с применением недорогих и надежных тест-систем, реализуемых как в лабораторных, так и внелабораторных условиях. Положенные в их основу аналитические реакции должны быть высокочувствительными и селективными в отношении органических БАВ, иметь высокую контрастность и скорость цветового перехода, а также достаточную устойчивость аналитического эффекта в матрице тест-средств. Цель настоящего исследования состояла в дериватизации различных органических БАВ для получения окрашенных аналитических форм с повышенной гидрофобностью, позволяющая повысить стабильность и улучшить метрологические характеристики тест-систем.

На примере органических БАВ предложены четыре типа реакций: *I тип* – реакция азосочетания солей диазония - тетрафторборатов 4-хлорфенилдиазония и 4-сульфофенилдиазония с ароматическими аминами (анилин и его *o*-, *m*-, *p*-замещенными, α -нафтиламин и дифениламин); *II тип* – реакция протолитической конденсации *n*-диметиламинокоричного альдегида с первичными ароматическими аминами (сульфатазол, сульфацетамид, бензокаин и др.); *III тип* – реакция окислительной конденсации нингидрина с α -аминокислотами (аланин, валин и изолейцин), аминогликозидными (гентамицин) и β -лактамными антибиотиками (амоксициллин и цефалексин); *IV тип* – реакция ионной ассоциации халькогенпирилоцианиновых красителей - 2,6-дифенил-4-(4-диметиламиностирил)пирилия и 2,6-дифенил-4-(4-диметиламиностирил)тиопирилия с анионными ПАВ (додецилсульфат и додецилбензолсульфонат натрия), сопровождающиеся образованием гидрофобных окрашенных аналитических форм органических аналитов - азосоединений; оснований Шиффа; пурпура Руэманна и ионных ассоциатов.

Показано, что в исследованных системах, повышение гидрофобности возможно как для исходных реактантов, например, тетрафторборатов солей диазония, так и для аналитических форм (азосоединения, основания Шиффа, пурпур Руэманна, ионные ассоциаты с ПАВ). На основании вышеуказанных реакций получены индикаторные бумаги, растворы и пресс-формы для полу- и количественного колориметрического определения органических БАВ в различных объектах, при этом наименьшая (0,09 мкг/мл) и наибольшая (250 мкг/мл) НГОС достигаются при определении α -аминокислот и антибиотиков соответственно.

Рассмотрены возможности различных способов дериватизации органических аналитов с образованием окрашенных аналитических форм с повышенной гидрофобностью для наилучшего закрепления на твердых матрицах и повышения стабильности разработанных на их основе тест-систем, которые могут быть применены для контроля качества объектов окружающей среды при экспресс-диагностике качества водных сред, вытяжек из почв, а также биологических сред, токсикантов и лекарственных средств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, научный проект № 22-23-00420.

БИК спектроскопия и аквафотомика в онкологических исследованиях

Суркова А.А.¹, Бойченко Е.С.²

¹*Самарский государственный технический университет, г. Самара*

²*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, г. Санкт-Петербург*

melenteva-anastasija@rambler.ru

Развитие передовых методов диагностики и лечения онкологических заболеваний позволяет перейти к персонализированной медицине и улучшить качество жизни пациентов. Однако, наиболее распространенные методы диагностики в основном инвазивны, требуют дорогостоящего оборудования и высококвалифицированного персонала. Получение клинически значимой информации из биологических жидкостей организма, таких как кровь и моча, является перспективным методом малоинвазивной и экспрессной диагностики и мониторинга лечения рака.

Спектроскопия в ближней инфракрасной области (БИК) – мощный инструмент для быстрого и неинвазивного качественного и количественного анализа образцов в различных агрегатных состояниях. БИК-спектры биологических жидкостей позволяют выявить изменения в молекулярном составе образцов, содержащих злокачественные клетки, из-за особенностей их метаболизма [1]. В частности, БИК-спектр содержит важную информацию о молекулярных взаимодействиях воды. Водородные связи, образующиеся между молекулами воды и их окружением, отражают изменения в биологических системах [2], потенциально связанные с патологическими процессами в организме. Тем не менее, широкому распространению БИК-спектроскопии в клинической практике препятствует невысокая информативность необработанных БИК-спектров и необходимость применения математических алгоритмов для их анализа.

В данном исследовании изучались возможности аквафотомики – новой научной дисциплины, анализирующей спектральные характеристики полос воды в биологических и водных системах – для обработки БИК-спектральных данных, полученных от биологических образцов пациентов с диагностированными онкологическими заболеваниями. Показан процесс анализа БИК-спектров методами хемометрики, определение информативных полос поглощения молекул воды и их использование для различения образцов биологических жидкостей (мочи, плазмы и сыворотки крови), полученных до и после операции по удалению злокачественной опухоли. Полученные результаты могут быть потенциально использованы для диагностики онкологических заболеваний и мониторинга лечения пациентов на основе анализа их биологических жидкостей.

Библиографические ссылки

1. P. Raja, P. Aruna, D. Koteeswaran, S. Ganesan. *Vib. Spectrosc.* 102 (2019) 1–7.
2. R. Tsenkova, J. Munćan, B. Pollner, Z. Kovacs. *Front. Chem.* 6 (2018) 363.

Новый флуоресцентный 2,2'-бипиридиновый хемосенсор: РЕТ-ІСТ дуальный механизм обнаружения катионов цинка в живых клетках

Тания О.С.¹, Словеснова Н.В.^{1,2}, Валиева М.И.^{1,3}, Старновская Е.С.^{1,3}, Коччук Д.С.^{1,3},
Зырянов Г.В.^{1,3}, Чупахин О.Н.^{1,3}

¹Уральский Федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

² Уральский государственный медицинский университет, г. Екатеринбург

³ Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург
olgataniya@yandex.ru

Цинк играет жизненно важную роль во многих необходимых физиологических процессах, таких как регуляция (металло)ферментов, клеточный апоптоз, функция мозга, синтез белков, нейротрансмиссия, репарация ДНК, экспрессия генов и пр. При этом, с другой стороны, аномальный метаболизм цинка связан с целым рядом тяжелых неврологических заболеваний, таких как болезни Альцгеймера, Паркинсона и Вильсона, амиотрофический боковой склероз, ишемия и эпилепсия [1]. Разработка хемосенсоров для распознавания и количественного определения ионов цинка представляет значительный практический и научный интерес [2].

Исследования в УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии нового флуоресцентного лиганда на основе 4-метоксифенил-2,2'-бипиридинового ядра, соединенного дипиколиламинометильным фрагментом (рецептором) **1** и его цинкового комплекса $[Zn(1)]^{2+}$ показали, что высокий порядок константы связывания ($\sim 2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$), рассчитанной по уравнению Бенези-Хильдебранда при пределе обнаружения, достигающим наномолярный уровень, определил пробу как наиболее перспективную для качественного и количественного обнаружения ионов цинка в клетках и тканях (Рис.1).

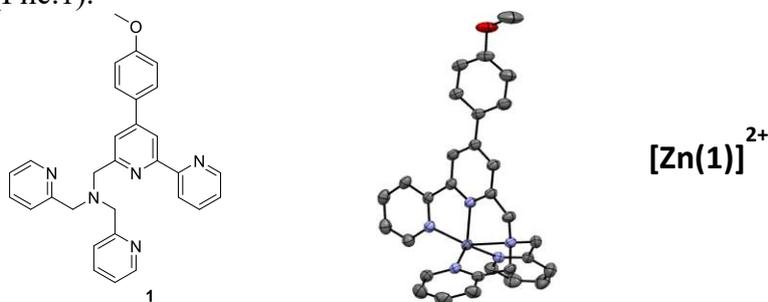


Рис. 1 Структура 2,2'-бипиридинового лиганда и его цинкового комплекса

При инкубации пробы с клетками проявлялось яркое состояние «включения» за счет РЕТ-ІСТ процессов. Кроме того, краситель продемонстрировал флуоресцентную биовизуализацию катионов цинка в смоделированных физиологических условиях.

Работа выполнена при поддержке РНФ (номер гранта 23-13-00318) и при поддержке Министерства науки и Высшего образования РФ (мегагрант в рамках 220 Постановления Правительства РФ, соглашение № 075-15-2022-1118 от 29.06.2022).

Библиографические ссылки

1. Frederickson C.J., Koh J.Y., Bush A.I. The neurobiology of zinc in health and disease // Nat. Rev. Neurosci. 2005. Vol. 6, № 6. P. 449–462;
2. Xu Z., Yoon J., Spring D.R. Fluorescent chemosensors for Zn^{2+} // Chem. Soc. Rev. The Royal Society of Chemistry, 2010. Vol. 39, № 6. P. 1996–2006.

Методы ИК-спектроскопии в исследовании органического вещества нефтяных сланцев

Таныкова Н.Г.¹, Петрова Ю.Ю.¹, Спасенных М.Ю.²

¹*Сургутский государственный университет, г. Сургут*

²*Сколковский институт науки и технологий, г. Москва*

tanykova_ng@surgu.ru

Информация о составе и структуре органического вещества (ОВ), его происхождении и степени катагенической преобразованности является необходимой для оценки рентабельности и выбора технологий разработки месторождений нетрадиционных запасов углеводородов (УВ). Методы ИК-спектроскопии используют для структурно-группового анализа нефтематеринских пород с возможностью полуколичественной оценки содержания ОВ и минералов, а метод ИК-микроскопии позволяет изучить распределение ОВ на поверхности породы без дополнительной пробоподготовки образца и его разрушения. Для оценки зрелости ОВ обычно используют показатель отражения витринита (R_o , %) или применяют альтернативные методы (элементный анализ и программируемый пиролиз).

Объектами исследования были выбраны 18 образцов (до и после экстракции битумоидов) нефтяных сланцев баженовской свиты, отобранных из трех скважин (I-III) одного из месторождений Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции (глубина отбора ~2800 м), и 4 образца керогена, выделенных из пород скважины III. Образцы нефтяных сланцев баженовской свиты относят к высокоуглеродистым нефтематеринским породам (ТОС >2 масс.%), которые содержат зрелое ОВ (MK_2 , T_{max} 437-455°C) II преобразованного типа керогена (Н/С 1.0±0.2).

Образцы исследовали методом ИК-Фурье-спектроскопии в диапазоне 4000-400 cm^{-1} в режиме пропускания (в таблетках бромида калия, содержание образца 0.1÷1.0 масс.%). Нормированием ИК-спектров оценивали содержание ОВ, как сумму алифатических (AL) и ароматических (AR) фрагментов, и минералов породы, используя интенсивности полос поглощения функциональных групп глинистых (1100-1000 cm^{-1}), кремнистых (600-400 cm^{-1}), карбонатсодержащих (~1450 cm^{-1}) минералов, кварца (798 cm^{-1}), алифатических (2925 cm^{-1}) и ароматических (1630 cm^{-1}) фрагментов ОВ. Содержание ОВ в породах хорошо коррелирует с данными программируемого пиролиза (ТОС, масс.%), а степень зрелости ОВ (AL/AR), найденная как отношение содержания алифатических фрагментов к ароматическим, согласуется с элементным соотношением Н/С как для пород, так и для керогена, и соответствует II типу аквагенного керогена, который содержит больше алифатических структур.

Распределение ОВ на поверхности шлифованной породы изучали методом ИК-Фурье-микроскопии в режиме отражения (НПВО) в спектральном диапазоне 4000-700 cm^{-1} . Цветное картирование проводили, используя интенсивности полос поглощения валентных колебаний CN_x связей алифатических фрагментов (2925 cm^{-1}) и $C=C$ связей (1630 cm^{-1}) ароматических фрагментов ОВ. В образцах глинисто-карбонатно-кремнистых пород переменного состава ОВ распределено крайне неравномерно, а его содержание в карбонатных прослоях больше, по сравнению с глинисто-кремнистыми. Метод ИК-Фурье-микроскопии наглядно демонстрирует преобладание в низкопроницаемых породах баженовской свиты алифатических структур, в т.ч. легких УВ, генерируемых молекулой керогена при термической деструкции в микропорах и микротрещинах породы.

Люминесцентное определение хинина с использованием калибратора мониторов

Терентьев Т.А., Горбунова М.В., Аняри В.В., Дмитриенко С.Г.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва
masha13_1992@mail.ru*

В последнее время в аналитической химии чётко прослеживается тенденция к миниатюризации аналитических систем, снижению себестоимости анализа, разработке методик, доступных для применения неспециалистами. В этой связи всё более широкое применение в химическом анализе находят различные бытовые цветорегистрирующие устройства, в частности калибраторы мониторов. Достоинством калибраторов мониторов является возможность их использования в качестве альтернативы спектрофлуориметрам при проведении люминесцентных измерений. Целесообразно оценить возможность определения соединений различных классов с использованием калибратора мониторов как регистрирующего устройства.

Цель данной работы – разработка способа люминесцентного определения хинина с использованием калибратора мониторов i1Pro2.

Хинин – природное вещество, обладающее жаропонижающими и обезболивающими свойствами, находит широкое применение в различных лекарственных препаратах, а также используется в производстве газированных напитков в качестве добавки, придающей напиткам горьковатый вкус. Молекулы хинина способны флуоресцировать в видимой области спектра, что обуславливает возможность люминесцентного определения этого соединения. Выбраны условия определения хинина. Показано, что определение следует проводить при pH 2 с использованием в качестве кювет микропробирок типа Eppendorf из черного пластика. Предел обнаружения хинина составляет 20 мкМ. Хинин определен в газированных напитках “Schweppes” и “Tonic Indian”, а также в лекарственном препарате “Анальгин-хинин” (Sopharma), результаты хорошо согласуются с данными независимых методов. Калибратор мониторов уступает профессиональным спектрофлуориметрам в чувствительности и ширине диапазона длин волн возбуждающего излучения, но выгодно отличается компактностью, мобильностью, возможностью регистрации люминесценции в кюветах различного размера и формы, более высокой экспрессностью анализа, меньшей стоимостью.

Работа выполнена в рамках темы по госзаданию АААА-А21-121011990021-7. Исследование проведено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды".

Обнаружение следов взрывчатых веществ на основе лазерно-индуцированной флуоресценции при фотофрагментации (ЛФ/ЛИФ) азотсодержащих молекул

Тивилева М.И.¹, Бобровников С.М.², Аксенов В.А.¹, Кихтенко А.В.³, Грузнов В.М.^{3,4}

¹Сибирский филиал ФКУ НПО «Специальная техника и связь» МВД России, г. Новосибирск

²Институт оптики атмосферы им. В.Е.Зуева СО РАН, г.Томск

³Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г.Новосибирск

⁴Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск

GruznovVM@ipgg.sbras.ru

Аналитические методы лазерной спектроскопии обеспечивают по сравнению с пробоотборными методами (хроматография, спектрометрия ионной подвижности и др.) дистанционное обнаружение следов взрывчатых веществ на поверхности объектов при антитеррористическом контроле. В докладе приведена экспериментальная оценка пороговой чувствительности дистанционного обнаружения следов ВВ методом лазерной спектроскопии на основе лазерно-индуцированной флуоресценции при фотофрагментации (ЛФ/ЛИФ) азотсодержащих молекул ВВ.

Эксперименты проводили с использованием дистанционного лидарного импульсного детектора следов взрывчатых веществ ДДС-1 [1]. Принцип детектора основан на комбинации эффектов лазерной фрагментации молекул азотсодержащих ВВ и лазерно-индуцированной резонансной флуоресценции NO-фрагментов, возбуждаемых из второго колебательного состояния. В качестве источника возбуждающего излучения в детекторе используется специальный эксимерный лазер на среде KrF с узкой линией генерации, способный настраиваться на частоту резонансного перехода в голове полосы поглощения молекулы NO (переход $A^2\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow X_2\Pi(v'' = 2)$), длина волны возбуждающего излучения 247,865 нм. Эта же длина волны используется для десорбции и фрагментации молекул ВВ следа. Дистанция зондирования 4,1 м, накопление сигнала по 50-ти лазерным импульсам длительностью 10 нс, частоте следования импульсов 20 Гц.

Оценка чувствительности детектора выполнена на образцах следов ТНТ и гексогена на алюминиевой фольге. Создание следов ВВ с заданной поверхностной концентрацией осуществлялось путем нанесения 100 мкл раствора ВВ в химически чистом ацетоне (ГОСТ 2603-79) на площадь подложки 1,9 см² с последующим испарением растворителя. При концентрации раствора ТНТ 1мкг/мл после испарения образовывалась поверхностная концентрация, которую оценивали равной 53 нг/см². При концентрации раствора гексогена в химически чистом ацетоне 0,1 мкг/мл после испарения образовывалась поверхностная концентрация, которую оценивали равной 5,3 нг/см².

Результаты. Обнаружение приготовленных поверхностных концентраций ВВ осуществлялось с вероятностью 99 % при вероятности ложного обнаружения 5 %. Таким образом, показана высокая пороговая чувствительность лазерного метода ЛФ/ЛИФ по гексогену.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований Российской Федерации, проект FWZZ-2022-0027 (ИНГГ СО РАН).

Библиографические ссылки

1. Bobrovnikov S.M., Gorlov E.V., Zharkov V.I., Panchenko Yu.N., Aksenov V.A., Kikhtenko A.V., Tivileva M.I. Remote detector of explosive traces // Proc. SPIE. 2014. V. 9292. P. 92922G-1-4

Иммобилизованные сорбционно-цветометрические микрозонды для определения пищевых красителей

Тихомирова Т.И., Ковалев С.В., Аняри В.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва

tikhomirova-tatyana@yandex.ru

В последнее время миниатюрные устройства для проведения сорбционного извлечения аналитов с целью их последующего определения привлекают внимание исследователей. В литературе приведены работы по изучению сорбционных процессов даже на единичной частице сорбента. Минимизация микрозонда особенно важна для его использования при определении различных веществ в пробах маленького объёма, например, таких как кровь. Это сокращает время проведения анализа, а при извлечении окрашенных соединений позволяет использовать метод цветометрии, применяя в качестве регистрирующего устройства лабораторный сканер.

В данной работе сорбционный микрозонд использован для определения анионных пищевых красителей Зеленого прочного (ЗП) и Понсо-4R (П-4R). В качестве сорбентов выбраны кремнезем, химически модифицированных группами ЧАО (ХМК-ЧАО), и оксид алюминия. Эти сорбенты обладают жесткой широкопористой структурой матриц, для которых характерна высокая скорость массообмена, а наличие анионообменных центров гарантирует эффективность извлечения анионных красителей.

Микрозонд изготовлен путем нанесения на пленку сорбента (диаметр зоны 1-2 мм), закрепленного с помощью скотча. После сорбционного извлечения оптимизированы условия регистрации аналитического сигнала с помощью сканера: оптимальные координаты цвета: для ЗП – «R» для П-4R – «G или B», разрешение не менее 1200 dpi, режим регистрации – отражение.

Время достижения сорбционного равновесия в статическом режиме составляет 30 мин. Установлено, что на ХМК-ЧАО извлечение достигается в области pH 2-6, на оксиде алюминия – в 0,05-0,15 М HCl. Показано, что изменение объема пробы в диапазоне 0,3 – 10 мл при постоянной концентрации красителей в растворе не влияет на величину аналитического сигнала. Область линейности градуировочных графиков зависимости аналитического сигнала от концентрации красителей наблюдается в диапазоне 1 – 7 мг/л. Коэффициент чувствительности для П-4R на предложенных сорбентах одинаков, для ЗП на оксиде алюминия в 2 раза выше, чем на кремнеземном сорбенте.

Предлагаемые иммобилизованные сорбционно-цветометрические микрозонды просты в изготовлении, удобны в использовании, дешевы, пригодны для анализа малых объемов пробы, что открывает широкие перспективы их практического применения при определении окрашенных аналитических форм.

Работа выполнена в рамках темы по госзаданию АААА-А21-121011990021-7 и Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды"

Методы колебательной спектроскопии в анализе наночастиц селена, синтезированных бактериями

Тугарова А. В., Владимирова А.А., Дятлова Ю.А., Камнев А.А.

*Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов ФИЦ СХЦ РАН,
г. Саратов*

tugarova_anna@mail.ru

В последние годы активно развивается применение методов колебательной спектроскопии для решения различных биоаналитических задач в микробиологии. Многие бактерии способны восстанавливать оксоанионы селена – селениты (SeO_3^{2-}) и селенаты (SeO_4^{2-}) – с образованием различных наноструктур $\text{Se}(0)$. В докладе рассмотрено применение методов колебательной спектроскопии (спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР) и инфракрасной фурье-спектроскопии (ИКФС)) при изучении бактериального синтеза селеновых наночастиц (Se-НЧ) бактериями рода *Azospirillum* [1,2]. Обсуждаются: (1) возможности анализа биомассы клеток при восстановлении оксоанионов селена и биоорганической составляющей поверхности выделенных биогенных Se-НЧ на уровне макрокомпонентного состава методом ИКФС; (2) применение СКР при определении аллотропной модификации элементарного селена в синтезированных Se-НЧ [2]. Обнаружено различие в способности к восстановлению оксоанионов селена между типовыми штаммами трех видов азоспирилл: *A. brasilense* Sp7, *A. baldaniorum* Sp245 и *A. thiophilum* BV-S. Последний был способен к восстановлению селената в статичных условиях, в отличие от первых двух, не способных к восстановлению селенатов ни в каких условиях. Также методом СКР показано возможное участие соединений серы с формированием связей S–Se (соединение не идентифицировано) при восстановлении селенитов в присутствии сульфата, что свидетельствует о взаимосвязи бактериальных метаболических путей трансформации соединений селена и серы у азоспирилл. Детальное выяснение механизмов трансформации соединений селена представляет прикладной интерес, в первую очередь, для использования в биоремедиации загрязненных соединениями селена почв, водоемов и сточных вод производств, а также для других направлений в биотехнологии, таких как нанобиотехнология, производство пищевых добавок и продуктов, обогащенных селеном [1].

Работа поддержана грантом РФФИ № 23-24-00582.

Библиографические ссылки

1. Tugarova A.V., Mamchenkova P.V., Dyatlova Yu.A., Kamnev A.A. Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 192 (2018) 458–463.
2. Tugarova A.V., Mamchenkova P.V., Khanadeev V.A., Kamnev A.A. New Biotechnol. 58 (2020) 17–24.

Влияние природы катионного центра ПАВ на спектры поглощения и протолитические свойства магнезона ХС

Тюнина Ю.А., Юрасов Н.А., Штыков С.Н.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет,

г. Саратов

uliatunina8769@gmail.com

Известно, что спектры поглощения азосоединений, как и других классов органических реагентов, при образовании ионных ассоциатов или солюбилизации их в мицеллах катионных поверхностно-активных веществ (кПАВ) изменяются в пределах 10-30 нм. При этом, как правило, усиливаются кислотные свойства реагентов и изменяется азохинонгидразонное равновесие. Ранее для магнезона ХС (МХС) установлено, что при добавлении хлорида цетилпиридиния (ЦПХ) наблюдается аномальный батохромный сдвиг по отношению к форме R^{2-} на 100 нм. В связи с этим цель работы состояла в выяснении влияния природы катионного центра кПАВ и концентрации кПАВ на величину батохромного сдвига в спектре магнезона ХС и величину «кажущегося» сдвига pK диссоциации его ОН-группы, находящейся в бензольном кольце азореагента. В качестве других кПАВ выбрали бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) и цетиламин (ЦА), имеющих ту же длину углеводородного радикала. Кроме того оценивали на величину сдвига в спектре и pK ОН-группы длины углеводородного радикала кПАВ.

Установлено, что батохромный сдвиг максимума спектра формы R^{2-} в присутствии всех кПАВ аномально большой, однако величина $\Delta\lambda$ сильно зависит от природы катионной группы и иногда от концентрации кПАВ. Полученные результаты обобщены в таблице. При образовании ионного ассоциата МХС-ЦТАБ сдвиг максимума больше 100 нм, однако при переходе к мицеллам ЦТАБ и солюбилизации МХС $\Delta\lambda$ уменьшается до 65 нм. В присутствии ЦА сдвиг максимума еще меньше и равен 50 нм. Из таблицы также видно, что «кажущиеся» сдвиги pK диссоциации ионных форм реагента в кислую область pH , связанные с образованием ионных ассоциатов и солюбилизацией реагента в мицеллах кПАВ, также зависят от природы катионного центра кПАВ и его концентрации. Уменьшение длины углеводородного радикала кПАВ ухудшает аномальные эффекты, что связано с уменьшением роли гидрофобного взаимодействия между МХС и ионами или мицеллами кПАВ

Таблица. Фотометрические характеристики и результаты расчёта pK_a МХС в присутствии кПАВ.

Параметр	$[R^{2-}]$	ЦПХ	ЦТАБ	ЦТАБ	ЦТАБ	ЦА
R : кПАВ	-	1:5	1:5	1:10	1:100	1:5
λ_{max}	580	680	697	656	645	630
$\Delta\lambda$	-	100	117	76	65	50
$\varepsilon \cdot 10^4$	3.27	2.59	0.55	0.2	0.02	1.79
pK_a	7.16 ± 0.12	5.11 ± 0.12	6.49 ± 0.09	6.13 ± 0.17	6.00 ± 0.19	2.9 ± 0.4

Работа выполнена при поддержке РФФ, проект № 21-13-00267

Определение ионов цинка, кадмия и ртути (II) модифицированным сорбентом на основе анионита АРА-8п и производного роданина

Увайсова С.М.¹, Бабуев М.А.², Дамыров У.М.²

¹Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, г. Махачкала

²Дагестанский государственный университет, г. Махачкала

smuvaisova@mail.ru

Большие количества тяжелых металлов (ТМ) представляют угрозу и увеличивают риск развития различных заболеваний. Таким образом, мониторинг и очистка природных объектов от ТМ является важным и актуальным вопросам экологии. Для извлечения ионов цинка, кадмия и ртути (II) эффективны хелатообразующие лиганды, содержащие атомы серы, кислорода и азота. Азороданины содержат перечисленные выше атомы и способны образовывать устойчивые комплексы с ионами ТМ.

Целью работы является исследование условий сорбции ионов цинка, кадмия и ртути (II) модифицированным сорбентом на основе высокоосновного анионита АРА-8п и п-карбоксибензолазороданина (АРА-8п-п-КБАР) с последующим их определением в объектах окружающей среды.

Изучены условия извлечения ионов цинка, кадмия и ртути (II) модифицированным сорбентом в статическом режиме (рН, время контакта фаз, СЕС). Результаты исследований показывает, степень извлечения ионов ртути (II) практически не зависит от рН. С учетом того, что вольтамперометрическое определение ионов ртути (II) проводят в сильнокислой среде, в дальнейших исследованиях сорбции использовали рН 2.0. Максимальная сорбция ионов цинка и кадмия АРА-8п-п-КБАР наблюдается при рН 9.0–10.0. Дальнейшие исследования сорбции этих ионов проводили при рН 9.0.

Исследование кинетики сорбции металлов показало, что для изучаемых сорбентов характерна сравнительно высокая скорость их сорбции и для достижения максимальной степени сорбции достаточно 30 минут. Сорбционная емкость АРА-8п-п-КБАР при установленных оптимальных параметрах сорбции по иону цинка составляет 171 мг/г, по иону кадмия – 99.7 мг/г и по иону ртути (II) составляет 593 мг/г.

Исследованы степень сорбции ионов цинка, кадмия и ртути (II) в присутствии макро- и микрокомпонентов вод и десорбция. Как показывают результаты исследования ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} и Sr^{2+} при 1000-кратном, Al^{3+} – 500-кратном и Fe^{3+} – 10-кратном избытках не влияют на степень извлечения ионов ртути (II); ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} и Sr^{2+} при 1000-кратном, Mg^{2+} , Al^{3+} и Fe^{3+} – 750-кратном избытках не влияют на степень извлечения ионов кадмия; ионы Na^+ , K^+ , Ba^{2+} и Sr^{2+} при 1000-кратном, Al^{3+} и Fe^{3+} – 750-кратном и Ca^{2+} и Mg^{2+} – 500-кратном избытках не влияют на степень извлечения ионов цинка. Экспериментально установили, что количественная десорбция ионов цинка и кадмия с сорбента АРА-8п-п-КБАР достигается промыванием концентрата 10 мл 4 М HCl , а ионы ртути (II) количественно десорбируются 10 мл 3 М HNO_3 . Установили также, что 4 М HCl и 3 М HNO_3 не разрушают изучаемые сорбенты и не десорбируют модификатор.

Таким образом, показана перспективность использования модифицированного сорбента АРА-8п-п-КБАР для концентрирования микроколичеств цинка, кадмия и ртути (II). Разработанную методику применили для концентрирования и атомно-абсорбционного определения микроколичеств цинка, кадмия и ртути (II) в водопроводной воде (г. Махачкала) и в воде реки Сулак (водозабор на г. Махачкалу). Разработанная методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения ионов цинка, кадмия и ртути (II) характеризуется хорошей воспроизводимостью. Предел обнаружения ионов цинка и кадмия составляет $n \times 10^{-3}$ мг/л, ртути (II) – $n \times 10^{-5}$ мг/л.

Треугольные нанопластины серебра в методах оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии: возможности и перспективы

Фурлетов А.А.¹, Аяри В.В.¹, Дмитриенко С.Г.¹, Золотов Ю.А.^{1,2}

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва*

² *Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, г. Москва*
aleksei_furletov@mail.ru

В последнее время треугольные нанопластины (ТНП) серебра находят все более широкое применение в аналитической химии: их используют для усиления аналитического сигнала в спектроскопии комбинационного рассеяния и флуоресцентной спектроскопии, при разработке различных сенсоров, в том числе оптических. Высокие значения молярных коэффициентов поглощения, возможность варьирования спектральных характеристик в широком диапазоне длин волн, а также сильное их изменение в присутствии некоторых аналитов делают ТНП серебра перспективной альтернативой традиционным аналитическим реагентам. В связи с этим целесообразен поиск новых вариантов применения треугольных нанопластинок серебра, в том числе в спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения.

В докладе обсуждены возможности и перспективы использования ТНП серебра, твердофазных аналитических реагентов и микрофлюидных бумажных систем на их основе для определения соединений различной природы методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии. Рассмотрены новые варианты применения ТНП серебра в спектрофотометрии, классифицированные по четырем направлениям, основанным на окислении наночастиц, изменении степени их агрегации, изменении геометрических параметров и формировании поверхностного слоя. В первом случае определяемыми веществами являлись пероксиды, во втором — тиосоединения, в третьем — катехоламины и их метаболиты, а в последнем — флавоноиды. Предложены вероятные механизмы взаимодействия с веществами различных классов. Выявлено влияние структурных особенностей аналитов на их взаимодействие с треугольными нанопластинками серебра и аналитические характеристики определения.

Помимо коллоидных растворов ТНП серебра, описаны особенности применения наноконкомпозитов этих наночастиц с пенополиуретаном как твердофазных аналитических реагентов для спектроскопии диффузного отражения и цветометрии. Обсуждена возможность использования ТНП серебра, иммобилизованных на поверхности бумаги, для определения веществ в варианте бумажных микрофлюидных аналитических систем. Сопоставлены достоинства и недостатки указанных вариантов. Даны примеры способов анализа, пригодных для количественного и полуколичественного определения веществ в различных объектах.

Отдельные исследования выполнены в рамках государственного задания (тема № АААА-А21-121011990021-7), Программы развития Московского государственного университета, а также Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды».

Определение синтетических пищевых красителей в фазе модифицированного кремнезема с использованием спектроскопии диффузного отражения

*Чаши-оол Н.Н., Буйко О.В., Лосев В.Н.
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск
nadezhda_1711@mail.ru*

Для получения необходимого цветового оттенка пищевых продуктов применяют синтетические пищевые красители индивидуально или в комбинации с другими красителями. Наиболее распространённой смесью для создания зеленого цвета при окрашивании безалкогольных и алкогольных напитков является смесь красителей синего блестящего FCF (E133) и тартразина (E102). Аттестованные методики определения красителей рекомендованы для определения индивидуальных красителей. Для разделения смеси красителей используются хроматографические методы, требующие длительного времени анализа и дорогостоящего оборудования. Поэтому разработка экспрессных и недорогих методик определения индивидуальных пищевых красителей в их смеси остается актуальной задачей.

В работе исследована возможность сорбционного концентрирования и разделения синтетических пищевых красителей при совместном присутствии с использованием кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином (SiO_2 -ПГМГ), с последующим их определением непосредственно в фазе сорбента с использованием спектроскопии диффузного отражения. Поверхность сорбента SiO_2 -ПГМГ за счет протонированных гуанидиновых групп имеет положительный заряд. Поэтому извлечение синтетических пищевых красителей: синего блестящего FCF и тартразина, имеющих в своем составе отрицательно заряженные сульфогруппы, происходит по анионообменному механизму.

Сорбент SiO_2 -ПГМГ количественно (степень извлечения ~ 95 -99%) извлекает красители в диапазоне pH 1,0 и 5,0-7,0 (E102) и 0,5 М HCl - pH 2,0 и 5,0-7,0 (E133). При пропускании раствора с pH 1, содержащего смесь красителей, через миниколонку, заполненную 0,1 г сорбента SiO_2 -ПГМГ, верхний слой сорбента окрашивается в зеленый цвет. Длина окрашенной зоны увеличивается пропорционально увеличению количества сорбированных красителей. При pH 1 наблюдается минимальное влияние на извлечение красителей цитрат-ионов, глюкозы, кофеина, этилового спирта и других веществ, присутствующих в избытке в безалкогольных и алкогольных напитках.

Разделение красителей достигается пропусканием через миниколонку с сорбированной смесью красителей E102 и E133 0,5 М HCl. Синий блестящий FCF содержит в своем составе три сульфогруппы и в среде 0,5 М HCl прочно удерживается на поверхности сорбента SiO_2 -ПГМГ. Краситель тартразин, имеющий в своем составе две сульфо- и одну карбоксигруппу, в среде 0,5 М HCl не удерживается на поверхности сорбента и переходит в раствор. В этих условиях степень десорбции тартразина составляет 99%.

Определение красителя E133 осуществляли в фазе сорбента с использованием спектроскопии диффузного отражения на характеристичной длине волны 630 нм, а тартразина в элюате - фотометрически при длине волны 430 нм. Разработанная методика использована при определении красителей E102 и E133 в безалкогольных и алкогольных напитках. Правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найдено».

Цветометрическое определение фенолов с предварительным микроэкстракционным концентрированием

Чеботарева Е.А.¹, Цыгулёва Э.И.², Доронин С.Ю.¹

¹Кафедра аналитической химии и химической экологии. Институт химии Саратовского государственного университета, г. Саратов

²Саратовский государственный университет генетики, биотехнологии и инженерии имени Н.И. Вавилова, г. Саратов
musja2525@mail.ru

Фенольные соединения чрезвычайно разнообразны по свойствам и являются как токсикантами, так и важнейшими биологически активными веществами. Раздельное и суммарное определение фенолов, их производных (полифенолов, нафтолов, высокомолекулярных фенольных соединений и т.п.) с улучшенными метрологическими характеристиками является актуальной аналитической задачей. Понижение пределов обнаружения фенолов колориметрическими способами, как правило, требует предварительного их концентрирования.

В основу цветометрического определения фенолов могут быть положены фотометрические реакции, реализуемые как для водных, так и водно-органических сред. Для получения окрашенных аналитических форм фенолов применяют: реакции электрофильного замещения с 4-нитроанилином (наиболее реакционноспособный ариламин, образующий устойчивую соль – хлорид 4-нитрофенилдиазония) с образованием азосоединений; реакции окислительно-восстановительного типа с 4-аминоантипирином (4-АА, образование антипириновых красителей) и с реактивом Фолина – Чокальтеу (ФЧ). Последний реагент позволяет колориметрически определять суммарное содержание различных фенолов и основан на получении интенсивно окрашенного комплекса «молибденовой сини» в результате восстановления фосфовольфрамовых и фосфомолибденовых кислот. Однако этот способ недостаточно чувствителен и прецизионен.

Для спектрофотометрического и цветометрического определения фенолов с пониженным пределом обнаружения и повышенной прецизионностью результатов предложен способ предварительного мицеллярно-экстракционного их концентрирования. В качестве экстрагентов применены разбавленные водные растворы неионных поверхностно-активных веществ (нПАВ) – оксиэтилированных алкилфенолов. Такие системы при нагревании, изменении рН, добавлении различных высаливателей разделяются на две изотропные фазы, при этом окрашенные аналитические формы фенолов концентрируются в фазу, обогащенную ПАВ. Для эффективного концентрирования «молибденовой сини» предложена система: фенол - ФЧ – Na₂CO₃ – Тритон X-100 – Na₂SO₄. Установлены оптимальные условия для экстракции фенола в мицеллярные фазы нПАВ при варьировании концентраций реактантов, нПАВ и высаливателей, а также рН. Предложены варианты экстракционно-спектрофотометрического и цветометрического определения фенола и получены соответствующие метрологические характеристики. Для первого способа: $\lambda_{\text{макс}} = 760$ нм, $y = 0,0007x - 0,0079$ ($R^2 = 0,997$), ДОС = $7 \cdot 10^{-7} - 6 \cdot 10^{-5}$ М. Для второго способа: цветометрический канал R, $y = 95,0x - 455$ ($R^2 = 0,997$), ДОС = $7 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$ М. Построены также профили лепестковых диаграмм для цветометрического определения фенола с погрешностью не более 10%. Получены зависимости их площади S и периметра P от pc : $y(P) = 150x - 284$ ($R^2 = 0,994$); $y(S) = 17700x - 66930$ ($R^2 = 0,994$).

О применении тетразолиевых солей в анализе фармацевтических препаратов на основе аскорбиновой кислоты

*Чупрынина Д.А., Вакуленко В.В., Коншина Дж.Н.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
chuprinina06@mail.ru*

Соли формазана и тетразолия представляют собой два структурно связанных класса соединений, которые образуют окислительно-восстановительные пары друг с другом, где окисленная и восстановленная формы обладают контрастными окрасками. Они достаточно широко применяются в биомедицинских исследованиях, а также в качестве специальных красителей, однако использование их для точного количественного анализа практически не освещено в литературе.

В настоящем исследовании использовали синтезированную на кафедре тетразолиевую соль 2-амино-4,5-диметилтиазол, а полученные данные сравнивали с результатами для широко известной соли МТТ как ближайшего аналога. Предварительно экспериментально выбрали условия проведения реакции между реагентом и восстановителем: объем реакционной смеси - 5 мл, концентрация реагента – 200 мкМ, среда – 50% изопропиловый спирт, рН – 9,2, время выдерживания смеси – 30 минут для экспресс-анализа и 60 минут для полного протекания реакции, длина волны – 560 нм. В оптимизированных условиях для обеих солей были получены градуировочные зависимости в широком диапазоне концентраций (5-100 мкМ) и оценены аналитические характеристики методики определения аскорбиновой кислоты.

При переходе к реальным объектам – монопрепаратам аскорбиновой кислоты и ее смеси с рутином различных производителей, приобретенных в торговой сети, было установлено отсутствие влияния матричных компонентов БАДов на аналитические характеристики методики путем построения калибровочной зависимости в среде анализируемого объекта. Угол наклона градуировочной зависимости не изменился, а значение тангенса угла наклона входит в доверительный интервал аналогичного значения для стандартного раствора.

Проверку правильности разработанной методики проводили методом «введено-найдено» на реальных объектах с различным набором вспомогательных веществ, при этом погрешность определения добавки составила не более 8%.

В выбранных условиях был проведен анализ 3х препаратов аскорбиновой кислоты в условиях внутрилабораторной воспроизводимости. Дополнительный контроль проводили йодометрически в соответствии с требованиями Фармакопеи. Рассчитанные метрологические показатели говорят о высокой воспроизводимости и точности разработанной методики. Все результаты хорошо согласуются между собой, доверительные интервалы полученных значений перекрываются.

При переходе к анализу смеси с рутином для оценки суммарного содержания восстановителей сравнивали два подхода: пересчет на вещество-стандарт и суммарное уравнение регрессии. В первом случае установлено, что предпочтительно вести пересчет на аскорбиновую кислоту, что позволит снизить погрешность определения до 13%, в то время как для рутина эта величина может достигать до 25%. При использовании суммарного уравнения регрессии погрешность определения снижается до 5%.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки РФ (номер темы FZEN-2023-0006) с использованием оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» КубГУ.

Оценка редокс-статуса комплексов ВСАА спектрофотометрическим методом с применением тетразолиевых солей

*Чупрынина Д.А., Коробкина З.С., Коншина Дж.Н.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
chuprinina06@mail.ru*

В последние годы широкое применение в самых различных сферах жизнедеятельности приобрел комплекс ВСАА: в растениеводстве – для увеличения массы побегов и их ползучести, в животноводстве – как добавка к пище для животных и т.д. Однако наиболее часто данный комплекс употребляется людьми, причем не всегда обдуманно, при повышенных нагрузках, например, при занятиях спортом. Контроль качества такого рода продукта осуществляется только по целевых компонентам, для которых регламентируются уровни содержания, наличия либо отсутствия определенных примесей. Однако, остается не освещен редокс-статус таких продуктов, что может являться дополнительным вредоносным фактором для клеток живого организма, как способ провокации окислительно-восстановительного стресса и последующей гибели клетки. Оценка такого статуса для комплексов ВСАА и явилось целью данной работы.

Суммарное содержание восстановителей, характеризующее редокс-статус, определяли с применением тетразолиевых реагентов: 2-амино-4,5-диметилтиазола, синтезированного ранее на кафедре, и ближайшего аналога – 3-(4,5-диметил-2-тиазолил)-2,5-дифенил-2Н-тетразолия бромида, широко известного индикатора жизнеспособности клетки в биохимии. В экспериментально оптимизированных условиях были изучены спектры продуктов реакции целевой аминокислоты и тетразолиевого реагента и подтверждена гипотеза об идентичности получаемых в ходе реакции соединений. При установленной длине волны были получены градуировочные графики и рассчитаны основные аналитические характеристики методики определения лейцина, изолейцина и валина, как главных компонентов комплексов ВСАА. Для всех веществ закон Бугера-Ламберта-Бера соблюдается в диапазоне концентраций от 2 до 25 мкМ.

В выбранных условиях были проанализированы реальные комплексы аминокислот, приобретенные в торговой сети. Первая группа продукции принадлежала одному производителю, без заявленных дополнительных компонентов, натурального вкуса, с различным соотношением аминокислот (ВСАА Mister Prot без добавок с соотношением 8:1:1, 4:1:1, 2:1:1). Результаты анализа выражали в пересчете на вещество – стандарт – лейцин. Полученные результаты анализа продуктов первой группы различными реагентами близки, а их доверительные интервалы перекрываются. Правильность полученных результатов подтверждена сопоставлением с результатами контрольного метода – формольного титрования.

Вторая анализируемая группа продукции включала в себя комплексы одинакового соотношения аминокислот, но различных производителей, с дополнительными компонентами в виде витаминов, ароматизаторов и других аминокислот (например, L – глутамин). Установлено что редокс-статус комплексов достаточно сильно зависит от состава вспомогательных веществ, и может значительно отличаться в пределах одного производителя.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки РФ (номер темы FZEN-2023-0006) с использованием оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» КубГУ.

Влияние катионных ПАВ на спектры поглощения и протолитические свойства люмогаллиона ИРЕА

Шалабай С.А., Юрасов Н.А., Штыков С.Н.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет,

г. Саратов

Sshalabay@gmail.com

Известно, что катионные ПАВ изменяют спектры поглощения, протолитические и таутомерные равновесия в растворах органических реагентов (ОР) кислотного типа, в том числе азосоединений. Эти изменения связывают с образованием ионных ассоциатов КПАВ с ОР или солюбилизацией ОР в мицеллах. Изменения указанных параметров обычно невелики, например сдвиг максимума спектра не превышает 10-30 нм, а рК 1-2 ед. рН. Люмогаллион (ЛГ) является исключением из такого поведения, поскольку ранее для него при взаимодействии с хлоридом цетилпиридиния обнаружен батохромный сдвиг максимума формы R^{3-} , превышающий 80 нм. В связи с этим цель работы состояла в сравнении влияния разных катионных кПАВ и их концентрации на величину батохромного сдвига в спектре ЛГ и величину «кажущегося» сдвига рК диссоциации первых двух его ОН-групп, в качестве КПАВ использовали хлорид цетилпиридиния (ЦПХ), бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) и цетиламин (ЦА). Концентрацию КПАВ варьировали в интервале 10^{-4} - 10^{-2} М. Для создания рН использовали ацетатно-аммиачные буферные растворы.

Установлено, что величина батохромного сдвига в присутствии КПАВ сильно зависит от диссоциирующей группы ОН и от природы катионной группы КПАВ (таблица). При взаимодействии по первой ОН-группе, находящейся в *n*-положении к азогруппе, максимум спектра ($\Delta\lambda = 36$ нм) и рК₂ изменяются только в присутствии добавок ЦПХ, причем изменения в присутствии мицелл меньше, чем при образовании ионных ассоциатов ЛГ(ЦП)₂. При взаимодействии ЦПХ по ОН-группе ЛГ в *o*-положении к азогруппе обнаружен аномально большой сдвиг в спектре (88 нм) по отношению к HR^{3-} форме ЛГ и уменьшение рК на 1.8 ед.. Величина сдвигов сильно уменьшается в мицеллярном растворе ЦПХ. Оказалось, что изменения в спектрах обеих форм реагента при добавлении ЦТАБ очень незначительны. Иное поведение обнаружено для ЦА, не имеющего заместителей при атоме азота, особенно при взаимодействии с формой HR^{3-} . Батохромный сдвиг в спектре был только 32 нм, зато рК₃ сместилось в кислую область на 2.6 ед. рН. Обсуждены причины разного влияния природы и концентрации катионных ПАВ на описанные изменения в растворах.

Таблица. Фотометрические характеристики и результаты расчёта рКа ЛГ в присутствии кПАВ.

Параметр	ЛГ	ЦА	ЦТАБ	ЦТАБ	ЦПХ	ЦПХ
ЛГ:ПАВ	-	1:5	1:5	1:50	1:5	1:50
λ_{\max}	448	-	447	447	484	449
$\varepsilon \cdot 10^4$	2.55	-	2.79	2.79	3.39	2.59
рКа ₂	5.9±0.2	-	5.7±0.4	5.5±0.2	4.1±0.2	4.3±0.2
λ_{\max}	515	547	-	-	603	532
$\varepsilon \cdot 10^4$	2.45	2.26	-	-	2.28	2.05
рКа ₃	8.5±0.1	5.9±0.1	-	-	6.3±0.9	7.2±0.2

Работа выполнена при поддержке РФФ, проект № 21-13-00267

Определение диосмина в листьях иссопа лекарственного методом спектроскопии ЯМР ^1H

*Шеремета А.В., Ивлев В.А., Горяинов С.В., Муртазина А.А., Полухина А.Я.,
Миридонова Л.А., Васильев В.Г.
Российский университет дружбы народов», г. Москва
anzhelika.sheremeta@mail.ru*

Оценка содержания биологически активных веществ в биомассе должна основываться на экологически безопасных, экспрессных, прецизионных инструментальных методах анализа. Для этих целей в настоящее время используются различные физико-химические методы анализа, которые имеют ряд недостатков, такие как сложная и длительная пробоподготовка и наличие стандартных образцов целевых компонентов растительного сырья, по которым они стандартизируются. В свою очередь, метод спектроскопии ЯМР лишена большинства этих недостатков, т.к. не требует длительной пробоподготовки, а главное – аутентичных стандартных образцов. В данной работе предлагается альтернативная методика определения диосмина в листьях Иссопа лекарственного (*Hyssopus officinalis* L.) методом спектроскопии ЯМР ^1H

В настоящее время, Иссоп лекарственный применяется как в кулинарии, так и в качестве лекарственного растительного сырья. Надземные части растения содержат большое количество биологически активных соединений, в том числе флавоноиды, дубильные вещества и эфирные масла, которые, как считается, обладают противовоспалительными, антисептическими и отхаркивающими свойствами [1]. Также растение используется для лечения респираторных инфекций, проблем с пищеварением и кожных заболеваний [2].

В работе нами были использованы коммерческие образцы измельченных листьев Иссопа лекарственного, стандартный образец диосмина (CAS number 520-27-4), а в качестве растворителя - диметилсульфоксид-d₆ ($\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich, CAS number 2206-27-1). Для регистрации спектров использован спектрометр ЯМР JEOL JNM ECA-600 (Япония).

Для разработки методики определения диосмина в листьях Иссопа лекарственного нами были зарегистрированы спектры ЯМР ^1H экстракта коммерческого образца Иссопа лекарственного, а также спектр ЯМР ^1H стандартного образца диосмина. Сравнивая полученные спектры можно наблюдать следующие неперекрывающиеся сигналы протонов в спектре ЯМР ^1H экстракта листьев Иссопа лекарственного: δ 12.93 (s, 1H, OH-5), 9.46 (s, 1H, OH-3'), 7.57 (dd, $J = 8.5, 2.2$ Hz, 1H, H-6'), 7.44 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, H-2'), 7.13 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, H-5'), 6.82 (s, 1H, H-3), 6.76 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, H-8), 6.46 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, H-6). Константы спин-спинового взаимодействия дублетных сигналов протонов в спектре ЯМР ^1H экстракта и стандартного образца совпадают. Это позволяет нам предполагать, что данные сигналы могут быть использованы для определения диосмина в экстракте листьев Иссопа лекарственного.

Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН.

Библиографические ссылки

1. Fathiazad F., Hamedeyazdan S. A Review on *Hyssopus officinalis* L.: Composition and Biological Activities // African Journal of Pharmacy and Pharmacology. 2011. Vol. 5(17). P. 1959-1966. DOI:10.5897/ajpp11.527
2. Kumar S., Pandey A.K. Chemistry and biological activities of flavonoids: an overview // Sci. World J. 2013. DOI:10.1155/2013/162750

Применение производной спектрофотометрии для контроля качества многокомпонентных лекарственных препаратов

Шестопалова Н.Б., Фомина Ю.А.

Саратовский государственный медицинский университет им. В. И. Разумовского

Минздрава России, г. Саратов

shestopalovanb@yandex.ru

Главными преимуществами многокомпонентных лекарственных препаратов (ЛП) являются взаимное усиление фармакологических свойств действующих веществ, нивелирование побочных эффектов, экономическая выгода для потребителей. Количественный анализ таких ЛП часто затруднен мешающим действием компонентов и требует в большинстве случаев процедуры предварительного разделения, что приводит к увеличению трудоемкости анализа. Одним из обязательных фармацевтико-технологических испытаний таблетированных ЛП является однородность дозирования, которое позволяет количественно оценить разброс в содержании одного или нескольких действующих веществ по отдельно взятым единицам испытуемого дозированного ЛП. Для оценки содержания чаще всего рекомендуется применение метода ВЭЖХ. Разработка методик анализа многокомпонентных ЛП без предварительного разделения компонентов является актуальной задачей. В связи с этим перспективным направлением является применение графических способов трансформации спектральных кривых с помощью дифференцирования и получения производных электронных спектров поглощения с помощью программного обеспечения современных спектрофотометров.

В настоящей работе оценена возможность метода производной спектрофотометрии при «нулевом пересечении» для определения бендазола гидрохлорида (БГ) и папаверина гидрохлорида (ПГ) при совместном присутствии в модельных растворах и контроля качества таблеток «Папазол» по показателю «Однородность дозирования».

Электронные спектры поглощения растворов БГ и ПГ регистрировали с шагом от 0,1 нм до 1 нм на спектрофотометре SHIMADZU UV-1800 (Япония) в кварцевых кюветах ($l=10$ мм) в диапазоне 200 – 400 нм; производные спектров поглощения 1-4 порядков получали при помощи программного обеспечения UVProbe-2.31. Показано, что форма спектров и положение максимума поглощения зависит от шага регистрации. Установлены зависимости значений длины волны «нулевого пересечения» от шага сканирования и дифференцирования ($\Delta\lambda$), концентрации компонентов. Значения «нулевых пересечений» спектров поглощения первого порядка при шаге регистрации спектров 0,2 нм и $\Delta\lambda=2$ нм составили: для БГ – 250,4 нм, для ПГ – 212,6 нм. Правильность определения в модельных растворах варьировала: для БГ – от 97 до 105%, для ПГ – от 96 до 103%.

Определено содержание БГ и ПГ в таблетках «Папазол» двух российских производителей методом производной спектрофотометрии. Правильность подтверждена методами Фирордта и «введено-найдено». Проведена оценка качества таблеток по показателю «Однородность дозирования», установлено соответствие нормативным требованиям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Саратовского государственного медицинского университета в рамках научного проекта № SSMU-2022-012.

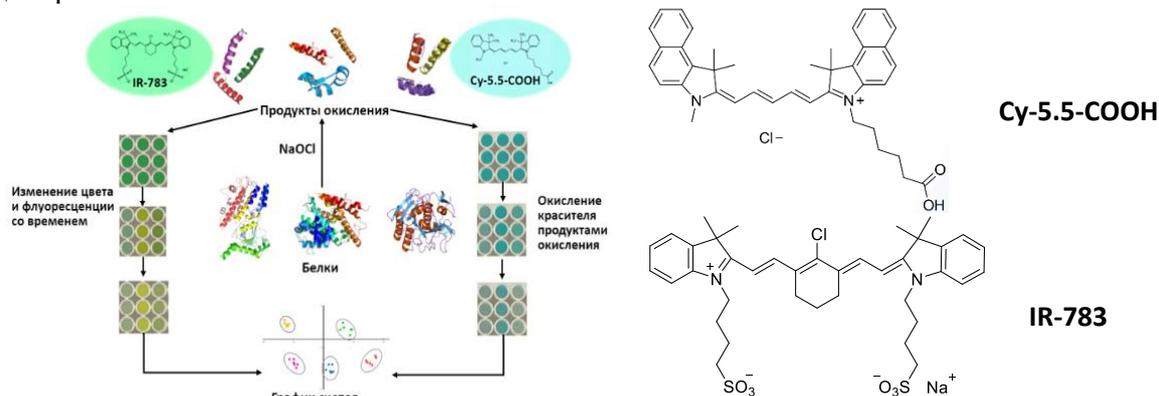
Дискриминация белков и образцов сычужных ферментов с использованием массива оптических сенсоров на основе карбоцианиновых красителей

Шик А.В., Беклемишев М.К.

Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва

shik.1966@mail.ru

Массивы сенсоров широко применяют для идентификации и распознавания объектов различной природы. Принцип метода основан на получении откликов от нескольких сенсорных элементов, по-разному реагирующих на разные образцы. Мы предложили метод распознавания белков, основанный на их окислении гипохлоритом натрия с образованием продуктов (в частности, хлораминов), которые, в свою очередь, обладают окислительными свойствами. Для визуализации продуктов окисления в реакционную смесь добавляли два карбоцианиновых красителя, изменение светопоглощения и флуоресценции которых в видимой и в УФ областях спектра служило аналитическим сигналом. Полученные фотографическим методом значения интенсивностей обрабатывали методом главных компонент и методом линейного дискриминантного анализа.



Показали возможность распознавания 6 модельных белков (бычий и человеческий сывороточные альбумины, глобулин, лизоцим, пепсин, протеиназа К) и 10 образцов сычужного фермента (смесь химозина и пепсина в различном соотношении) разных производителей. Применение кинетического фактора позволяет использовать всего два красителя в матрице сенсоров для полной дискриминации образцов. Предложенный метод экспрессен и производителен, опирается на простое оборудование и коммерчески доступные реагенты.

III МЕТОДЫ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА (АБСОРБЦИОННЫЙ, ЭМИССИОННЫЙ, ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ)

Определение следов металлов на поверхности археологических точильных камнях методом микрорентгенофлуоресцентной спектроскопии

Абдрашитова И.В.¹, Статкус М.А.¹, Ениосова Н.В.²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова химический факультет, г. Москва

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, исторический факультет, г. Москва

1543irina@rambler.ru

Археологические объекты могут предоставить информацию о быте и укладе жизни людей в прошлом. Одним из важных типов археологических объектов являются оселки (точильные камни), которые использовались для обработки металлических изделий или в качестве пробирных камней. Следы металлов на оселках могут свидетельствовать о распространенности тех или иных материалов и технологий, а также об уровне жизни древнего общества.

Одним из важнейших методов элементного анализа является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), который широко используется для исследования археологических объектов в силу его неинвазивности. Интересным современным вариантом этого метода является микро-РФА, так как этот метод позволяет исследовать неоднородные объекты малого размера. МикроРФА в режиме картирования позволяет определить распределение элементов на поверхности исследуемого образца. Однако, способы микрорентгенофлуоресцентного картирования разработаны для исследования объектов с плоской поверхностью, тогда как большая часть археологических объектов ею не обладает. В литературе проблема микрорентгенофлуоресцентного картирования объектов сложной формы широко не описана.

Целью нашей работы было качественное определение металлов на оселках, найденных в Гнездовском археологическом комплексе, методом микроРФА.

В ходе работы с помощью микроРФА было показано наличие следов металлов, таких как медь и серебро, на оселках, предположительно от обработки медных изделий и определения качества серебряных монет. Показано, что контакт оселка с металлическим объектом приводит к повышению концентрации элементов, составляющих данный объект, на поверхности оселка. Изучена возможность микрорентгенофлуоресцентного картирования объектов с неровной поверхностью.

Экстракция редкоземельных металлов из неодимового магнита Nd-Fe-B с бинарными экстрагентами

*Аканова Г.Ж. *, Исмаилова А.Г., Злобина Е.В., Камысбаев Д.Х.
Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г.Алматы, Казахстан
gulsaraakanova.kz@gmail.com*

В последнее время выделение редкоземельных металлов (РЗМ) из неодимового магнита широко исследуется. Нами показано, что отход жесткого диска компьютера содержит 25.41% неодима, 64.09% железа и <<1% бора. Для дальнейшего выделения редкоземельных металлов проведено кислотное растворение магнита в открытой и в закрытой системах. В обоих способах растворения использовали концентрированную азотную кислоту. Для удаления железа в составе магнита использовали щавелевую кислоту и осаждали в виде оксалатов в обоих условиях. По результату метода ICP-MS показано, что в осадке содержания неодима и железа составляют 24.66% и 0.06% соответственно. Это показывает, что железо почти полностью перешел к фильтрату. После выщелачивания проведено экстракционное выделение РЗМ с бинарным экстрагентом на основе [DODGAA][DBA] в керосине и [D2EHPA] [DBA] в комнатной температуре.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, бинарный экстрагент, неодим, празеодим, диспрозий, неодимовый магнит, электронный отход

*ORCID: 0000-0003-3711-8793

*Google Scholar: <https://scholar.google.com/co/citations?hl=ru&pli=1&user=VteaNisAAAAJ>

Исследование аналитических возможностей рентгеноспектрального анализа высокоэнтропийной керамики на основе РЗМ

Архипенко А.А., Барановская В.Б.

Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской Академии Наук (ИОХ РАН), г. Москва

alexandra622@mail.ru

Выступление будет посвящено результатам исследования аналитических возможностей рентгеноспектрального анализа высокоэнтропийной керамики состава RE_3NbO_7 , где RE – 3-5 РЗМ (Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) в эквимолярном соотношении. Особое внимание уделено проблеме определения нескольких РЗМ в одном образце связанной со спектральными наложениями. Будут представлены результаты исследования по выбору условий рентгеноспектрального анализа, такие как сила тока рентгеновской трубки, время экспозиции, длина волны спектральной линии и кристалл-анализатор. В докладе будет представлено сравнение способов количественного определения целевых компонентов: метод фундаментальных параметров (МФП) в различных вариациях, построение градуировочной зависимости. Итогом доклада будет информация о метрологической оценке полученных результатов и апробация методики на реальных объектах.

S-,N-содержащие сорбенты для дугового атомно-эмиссионного анализа соединений редкоземельных элементов

Архипенко А.А., Короткова Н.А., Шевченко А.С., Барановская В.Б.

Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской Академии Наук (ИОНХ РАН), г. Москва

alexandra622@mail.ru

Спектральный анализ материалов на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) осложнен многочисленными интерференциями и существенным матричным влиянием. В случаях, когда чувствительности метода не хватает для определения целевых примесей на низких уровнях, прибегают к методам разделения и концентрирования. Особый интерес представляют S-,N-содержащие сорбенты, способные извлечь из растворов широкий перечень аналитов благодаря возможности образования комплексов со многими элементами (иногда для этого необходимо введение дополнительных реагентов). Синтез сорбентов основан на насыщении газообразным сероводородом параформальдегида и формальдегида в присутствии аминов. Полученные сорбенты были проанализированы методами сканирующей электронной микроскопии, ядерно-магнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии. Оценены их сорбционные возможности как в водных растворах, так и в различных редкоземельных матрицах.

Перспективным является прямой анализ сорбционного концентрата при дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии (ДАЭС). Выбраны условия дугового анализа, такие как: аналитические линии, конфигурация электрода, масса навески, соотношение пробы с графитовым порошком, носитель, режим работы генератора, межэлектродное расстояние, время экспозиции. Изучены физико-химические основы формирования аналитического сигнала целевых примесей. Описана разработка методического подхода к предварительному сорбционному концентрированию примесей в материалах на основе РЗЭ и дальнейшему прямому дуговому атомно-эмиссионному анализу сорбционного концентрата.

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00180-П).

Исследование геологических объектов и рудного сырья рентгеновскими методами анализа

Бахвалов А.С., Бахвалова Е.В., Архинов С.Н.

ООО «Экросхим», г. Санкт-Петербург

Bakhvalov@ecohim.ru

Геологические объекты являются сложными объектами анализа. Их состав может изменяться достаточно сильно в зависимости от типа. К тому же исследователи преследуют разные цели, поэтому и задачи могут быть разными. Большое количество информации для таких объектов может быть получено с помощью рентгеновских методов анализа. Одним из направлений деятельности ООО «ЭКРОСХИМ» является производство аналитического оборудования, работа которого основана на методах рентгенофлуоресцентного и рентгенодифракционного анализа.

Самая распространенная задача при исследовании геологических объектов – определение элементного состава. Как уже было сказано выше, в составе горных пород присутствует большое количество элементов в широком диапазоне концентраций. При этом интерес представляет не только основные компоненты, но и микропримеси. На примере осадочных горных пород показана возможность определения различных элементов в минеральном сырье, используемом для стекольной промышленности на рентгенофлуоресцентном спектрометре ЭКРОС XRF 9710 PEARL. Особенно следует отметить программное обеспечение, включающее дополнительные математические алгоритмы, позволяющие учитывать не только матричные эффекты, но и определять дополнительные параметры, например зольность.

Во многих случаях элементного состава недостаточно для исследования горных пород. Большое значение оказывает то, какие фазы присутствуют. Подобную информацию можно получить при измерениях на рентгеновских дифрактометрах серии ЭКРОС XRD 9500/9510. Наличие базы данных позволяет идентифицировать разные фазы. Разработаны методики количественного определения фазового состава.

Следует отметить, что горные породы не однородны по своему составу. В ряде случаев требуется проводить дополнительную пробоподготовку для получения представительной пробы. Но иногда представляет интерес именно микровключения, их состав и положение. И в этом случае наибольший интерес представляют результаты, полученные на рентгеновском микрозонде XRF 9720 STINGRAY. Его особенностью является возможность сканирования поверхности и получении информации о составе в каждой точке поверхности. Результаты измерений на микрозонде могут быть использованы, например, для изучения минералообразования.

Следует отметить, что работа на рентгеновских дифрактометрах XRD 95XX, рентгенофлуоресцентных спектрометрах XRF 9710 PEARL и рентгеновских микрозондах XRF 9720 STINGRAY проста и экспрессна, возможна без проведения дополнительной пробоподготовки.

Как показано выше, дифрактометры и рентгенофлуоресцентные спектрометры дополняют друг друга и позволяют дать полную картину состава образца. Оно может быть использовано как для исследовательских работах в институтах и университетах, так и для контроля качества входного сырья на производственных объединениях и заводах.

Применение термодинамического моделирования для оптимизации ИСП-АЭС определения селена и теллура в металлургических материалах

Белозерова А.А.^{1,2}, Майорова А.В.^{1,2}, Бардина М.Н.^{1,2}

¹*Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,
г. Екатеринбург*

²*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург*

aa_belozerova@mail.ru

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) обладает рядом достоинств — это экспрессность измерений, простота градуировки, широкий линейный диапазон определяемых концентраций. Однако значительный вклад в погрешность результатов ИСП-АЭС анализа вносят стадии подготовки пробы, влияние на интенсивность линий микрокомпонентов высоких концентраций макрокомпонентов присутствующих в анализируемом растворе, после разложения металлургических материалов. Оптимизацию условий химической подготовки проб к ИСП-АЭС анализу можно, значительно сократив объем материалоемких экспериментальных исследований, проводить с помощью термодинамического моделирования (ТДМ). Для этого используются программы расчета многокомпонентного высокотемпературного равновесия типа «HSC» и «Terra» [1]. Целью данной работы было с использованием ТДМ изучить матричные спектральные и неспектральные помехи от макрокомпонентов на интенсивность наиболее чувствительных спектральных линий Se и Te и экспериментально проверить полученные результаты.

В результате проведенных ТДМ расчетов и экспериментов установлено, что в низкотемпературной области плазмы (4000-6000 К) наблюдаются матричные неспектральные помехи на линии селена (Se I 196.026, Se I 209.980, Se I 203.279, Se I 207.479 нм) от Cr (при содержании хрома > 50 мг/дм³), а на линии теллура (Te I 200.202, Te I 208.116, Te I 214.281, Te I 214.725, Te I 238.326 нм) не наблюдаются. Наибольшее спектральное наложение наблюдаются на линии от Cr: Se I 203.980, Te I 200.202, Te I 214.725, Te I 238.326 нм, от Mo: Se I 207.479, Te I 214.725, Te I 238.326 нм, от W: Se I 196.026, Se I 206.279 и Se I 207.479, Te I 214.725, Te I 238.326 нм, от Fe: Te I 238.326 нм. Таким образом прямое ИСП-АЭС определение содержания микропримесей селена и теллура в материалах с высоким содержанием Cr, Fe, Mo, W невозможно и требуется их предварительное отделение от макрокомпонентов. В работе [2] нами была разработана процедура разделения селена и теллура с макрокомпонентами (Co, Ni, Cu, Fe, Cr, Mo и W), которая успешно применена для последующего ИСП-АЭС определения селена и теллура в металлургических материалах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-23-00138).

Библиографические ссылки

1. Майорова А.В., Печищева Н.В., Шуняев К.Ю., Бунаков А.В. // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 2. С. 136-149.
2. Майорова А. В., Белозерова А. А., Бардина М. Н. // Журнал аналитической химии. 2021. Т. 76. № 8. С. 691–700.

Применение оксида висмута в пробирном анализе и пробирном концентрировании

Бухбиндер Г.Л.

ООО «Сибирские Аналитические Системы», г. Красноярск

glb@sas24.ru

При определении Au, Ag, Pd, Pt в самых разнообразных материалах, в основном, используются пробирный анализ или, с целью получения королька, содержащего драгоценные металлы (ДМ), пробирное концентрирование в сочетании с различными инструментальными методами.

Фундаментальными проблемами пробирного анализа или пробирного концентрирования являются: при низких содержаниях ДМ – риск потери королька, при определении больших содержаний ДМ – выделение индивидуальных форм для гравиметрического или титриметрического анализа.

Задача определения макроколичеств ДМ лучше всего решается методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) с градуировкой по отношениям концентраций, который превосходит по своей точности и себестоимости пробирный анализ – за счет исключения из общей погрешности анализа погрешности взятия навески и доведения объема, а также перехода в n -мерное пространство градуировки и n -мерное пространство погрешности.

Для определения низких содержаний ДМ разработан способ купелирования на висмутовый корольек массой 50-100 мг. В шихту для пробирной плавки добавляют 500 мг V_2O_5 , получают веркблей и проводят неполное купелирование. Полученный корольек растворяют в полипропиленовых пробирках при температуре 90°C в 2 этапа: сначала - в $2\text{ см}^3\text{ HNO}_3$ (1:1), затем с добавлением HCl . Окончательно доводят объем раствора до 10 мл водой и анализируют полученный раствор методом АЭС-ИСП с градуировкой по отношениям концентраций, используя висмут в качестве основы.

Исследования показали, что при использовании в составе шихты свинцового глета (PbO) массой 50 г и V_2O_5 массой 0,5 г, содержание V в корольке при анализе руд и хвостов обогащения составляет: при массе королька менее 50 мг - 97-99%; при массе королька от 50 до 100 мг – 90-97%; при массе королька от 100 мг до 150 мг – 75 - 90%. Происходит существенное обогащение королька висмутом: с 1% в исходной шихте и, соответственно, в веркблее, до, фактически, 99% - за счет более низкого давления паров висмута при температурах купелирования – $900 - 950^\circ\text{C}$ и более низкой окисляемости металла – по сравнению со свинцом.

Висмут, в качестве коллектора ДМ, имеет значительные преимущества по сравнению со свинцом, который имеет ограниченную растворимость в растворах HCl .

Высокий коэффициент концентрирования ДМ в висмутовом корольке с последующим растворением обеспечивает нижнюю границу определяемых содержаний Au, Pd, Pt на уровне 0,001 г/т.

Выполнен анализ геологических образцов, руд и хвостов обогащения горно-обогатительных комбинатов Казахстана и Узбекистана.

Преимущества и ограничения прямого анализа твёрдой фракции снега методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом

Васильева И.Е., Шабанова Е.В.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск

vasira@igc.irk.ru

С деятельностью предприятий теплоэнергетики, металлургии, химической и нефтехимической промышленности, стройиндустрии и других производств связано поступление в атмосферу аэрозолей, загрязняющих природные среды (воздух, почвы, воду и донные отложения) близлежащих территорий. В регионах, где устойчивый снеговой покров сохраняется в течение зимних месяцев, для оценки интенсивности техногенной аэрозольной нагрузки экологический мониторинг проводят с использованием отбора проб снега – снегогеохимическая съёмка. Изучение вещественного и элементного состава твёрдого осадка снега позволяет оценить уровень негативного воздействия предприятий на состояние окружающей среды. Например, аэрозоль теплоэнергетических станций состоит из частиц золы от сжигания в котлах угля или мазута, несгоревших углеродистых фракций, а также минеральных фаз природного и техногенного происхождения. Выбросы предприятий алюминиевой промышленности содержат тонкодисперсные частицы оксидов алюминия, кремния, криолита и т.д. К накоплению природных минеральных соединений в снеговом покрове приводит ветровая эрозия почв.

Пробы снега после таяния в лабораторных условиях фильтруют для отделения твёрдой фракции снега (ТФС) – нерастворимых водных фаз атмосферных аэрозолей. Масса отфильтрованной твёрдой фазы снеговых проб обычно составляет от нескольких миллиграммов (на площадях с минимальной техногенной нагрузкой) до 1-2 г (для сильно загрязнённых территорий). Небольшая масса проб и присутствие плохо растворимых в минеральных кислотах соединений осложняет анализ ТФС методами, требующими переведения проб в раствор. Поэтому прямой анализ ТФС с использованием дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии, обеспечивающий одновременное определение до 40 элементов, имеет очевидные преимущества. Разработаны методики одновременного определения макро- и микроэлементов, а также фтора методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным регистратором эмиссионных спектров МАЭС в интегральном и сцинтилляционном режимах. Для градуировки методик используют стандартные образцы состава золы энергетических углей, почв, горных пород и комплекты микропримесей на графитовом коллекторе, а также чистые соединения алюминия и кремния. Диапазоны определяемых содержаний составляют $n \cdot 10^{-6} - 10n$ % мас. Для расширения диапазонов определения макроэлементов используют группы аналитических линий каждого аналита. При определении фтора используют многомерные градуировки, обеспечивающие учет матричных влияний и спектральных помех. Ограничением метода дуговой атомной спектроскопии является невозможность определения серы и хлора в ТФС. Контроль правильности выполняют по способу стандартных добавок вещества из комплектов микропримесей на графитовом коллекторе к анализируемым пробам, а также по результатам анализа зашифрованных стандартных образцов состава золы и почв. Сравнение аттестованных и найденных значений содержаний элементов свидетельствует о достижении удовлетворительной правильности результатов анализа ТФС методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом.

Коррекция фонового сигнала в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в режиме детектирования отдельных частиц при анализе наночастиц диоксида титана в косметической продукции

Галицкая О.А.¹, Темердашев З.А.¹, Большов М.А.²

¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар

²Институт спектроскопии РАН, г. Москва

o.a.gal@yandex.ru

Относящиеся к группе потенциальных канцерогенов наночастицы диоксида титана требуют контроля содержания в контактирующих с человеком товарах и продуктах, в том числе – контроля размеров частиц. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой в режиме детектирования отдельных частиц (SP-ICP-MS) позволяет проводить одновременное определение концентрации, размеров частиц, распределения частиц по размерам. SP-ICP-MS - экспрессный и хорошо воспроизводимый метод анализа размеров наночастиц, позволяющий проводить регистрацию большого числа наночастиц диоксида титана за короткое время. Тем не менее, анализ наночастиц диоксида титана из-за высокого фонового сигнала и требований к оптимальным условиям детектирования представляет сложную задачу.

В работе рассмотрены особенности SP-ICP-MS-определения размеров наночастиц диоксида титана в косметической продукции в режиме детектирования с миллисекундным временным разрешением. Фоновый сигнал при анализе наночастиц диоксида титана в образцах косметической продукции при миллисекундном временном разрешении регистрируется в каждом интервале накопления сигнала и определяется фоновым содержанием растворенной формы титана и его интерферентов в деионизированной воде, при этом фоновый сигнал косметической матрицы компенсируется разбавлением образца. Отмечено, что фоновый сигнал вносит значительный вклад в распределение сигналов образца и зависит от условий детектирования. Наложение распределений сигналов фона и наночастиц диоксида титана также осложняет определение порогового значения фонового сигнала для его коррекции. Стандартная процедура коррекции фонового сигнала с использованием его среднего значения и нескольких стандартных отклонений формирует ложноположительный фоновый сигнал, либо принимает сигналы наночастиц ложноотрицательными в области наложения. Описана альтернативная процедура коррекции на частоту и интенсивность фонового сигнала, которая позволяет провести разделение сигналов фона и наночастиц диоксида титана в области наложения.

Исследования проводились с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского государственного университета.

Определение содержания общего фосфора в пищевой и кормовой продукции методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией

Грачев С.А., Филиппова Ю.Н., Сарханова А.А.

Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, г. Москва

uf2000@bk.ru

В пищевой продукции и кормах применяется более 10 ГОСТов по определению общего фосфора, подавляющее количество из которых – колориметрические, отличающиеся между собой только основным реактивом и областью применения. Однако определение данными методами становится проблематичным для лабораторий при большом потоке проб, т.к. колориметрические методы обладают низкой производительностью и высокой трудозатратностью по сравнению с более автоматизированными методами исследований.

Нами была предложена универсальная методика, позволяющая в автоматическом режиме определять содержание общего фосфора в пищевой продукции и кормах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией.

Для оценки правильности методики нами были использованы шесть видов сертифицированных образцов с аттестованным содержанием общего фосфора, на основе матриц, относящихся к пищевой и кормовой продукции.

В таблице 1 представлены результаты, полученные с использованием метода ЭТ-ААС.

Таблица 1

Результаты определения общего фосфора в сертифицированных образцах

Образец	Аттестованное значение, мг/кг	Найдено, мг/кг (n =6, P= 0,95)
Bovine Liver NIST® SRM® 1577c	11750 ± 270	11500 ± 1000
Rice Flour NIST® SRM® 1568b	1530 ± 40	1650 ± 200
Meat Homogenate NIST® SRM® 1546a	1651 ± 32	1590 ± 140
FAPAS® 10168	120000 ± 14400	126000 ± 9700
OCO 10-220-2016	5200 ± 100	5390 ± 580
Multivitamin NIST® SRM® 3280	75700 ± 3200	77600 ± 100

Экспериментальные данные показывают высокую степень корреляции результатов с аттестованными значениями сертифицированных образцов, полученных с использованием нашей методики.

Определение общего мышьяка в рыбе, морепродуктах и кормах методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией. Модификация и оптимизация условий пробоподготовки и анализа.

Грачев С.А., Филиппова Ю.Н., Сарханова А.А., Третьяков А.В., Амелин В.Г.
Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, г. Москва
Grachev_s.a.1992@mail.ru

Традиционно, для определения содержания мышьяка в пищевых продуктах используется метод атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (ЭТ-ААС). Пробоподготовка осуществляется с использованием микроволнового разложения в азотной кислоте или ее смеси с пероксидом водорода, но она не позволяет полностью разложить арсенобетаин, из-за чего органические компоненты удаляются из графитовой кюветы еще на этапе озоления, что приводит к заниженным результатам по сравнению с масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) [1]. ИСП-МС лишен данного недостатка ввиду чрезвычайно высокой температуры плазмы, но высокая стоимость данного метода ограничивает его применения во многих лабораториях.

В данной работе описывается методика, позволяющая получать достоверные данные по содержанию мышьяка в рыбе, морепродуктах и кормах с использованием ЭТ-ААС. Были внесены изменения в реакционную смесь, используемую для микроволнового разложения, а также оптимизирована температурная программа непосредственно анализа. Модифицированная методика позволяет полностью разложить находящийся в образце арсенобетаин и с использованием менее дорогостоящего и более распространенного оборудования ЭТ-ААС получать результат, сравнимый с данными, полученными при помощи ИСП-МС.

Образец	Аттестованное значение, мг/кг	Найдено, мг/кг		
		ИСП-МС [2] (n=6, P=0,95)	ЭТ-ААС [3] (n=4, P=0,95)	ЭТ-ААС (модиф.) (n=8, P=0,95)
Oyster tissue NIST® SRM® 1566b	7,65 ± 0,65	7,8 ± 0,1	5,0 ± 1,4	7,9 ± 0,3
Fish muscle NIST® ERM® BB422	12,7 ± 0,7	-	-	13,3 ± 0,6
NRCC® Dogfish Liver DOLT-2	16,6 ± 1,1	-	-	15,9 ± 0,8

Таблица 1. Результаты определения общего мышьяка в сертифицированных образцах

Библиографические ссылки

1. A.V.Zmoninski, T.Llorente-Mirandes, I.C.F.Daminc, J.F.López-Sánchez M.G.R.Valea, B.Welzd, M.M.Silvaad, *Talanta* **134**, 224-231, (2015)
2. ГОСТ 34141-2017 Продукты пищевые, корма, продовольственное сырье. Определение мышьяка, кадмия, ртути и свинца методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.
3. ГОСТ Р 53101-2008 Средства лекарственные для животных, корма, кормовые добавки. Определение массовой доли мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии.

Особенности анализа растворов, содержащих наночастицы, методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Гребнева-Балюк О.Н., Киселева М.С., Кубракова И.В.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва

grebneva@geokhi.ru

Наночастицы (НЧ) обладают уникальными физико-химическими свойствами. Одной из главных проблем определения НЧ является низкое количество элемента в данной структуре. Из современных спектральных методов анализа визуализацию НЧ в растворах обеспечивает только масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) в режиме единичных частиц (single-particle = SP-ICP-MS).

В докладе рассмотрены особенности анализа растворов, содержащих НЧ, методом SP-ICP-MS. Среди них выделены подготовка коллоидных растворов перед измерением; зависимость определения НЧ от фоновых значений; роль полиатомных и матричных влияний при визуализации НЧ.

Исследования выполнены на примере НЧ золота (23 ± 2 нм), магнетита (130 ± 30 нм) и маггемита. Указанные НЧ охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), динамического рассеяния света, УФ-Вид-спектрофотометрии и атомно-эмиссионной спектроскопии с ИСП.

Определение НЧ золота, магнетита и маггемита проводили в разных средах – водных и водно-органических, при разных значениях pH растворов. На базе полученных результатов рассчитаны пределы определения размера НЧ золота, магнетита и маггемита в зависимости от состава анализируемого раствора.

С целью изучения поведения НЧ (деградация/агломерация) в различных средах – чистые водные растворы, цитратный и фосфатный буферы с добавлением альбумина, проведены исследования при температуре 37°C с отбором проб коллоидных растворов в разные промежутки времени. Полученные результаты будут использованы для дальнейшего изучения поведения НЧ в биологических объектах.

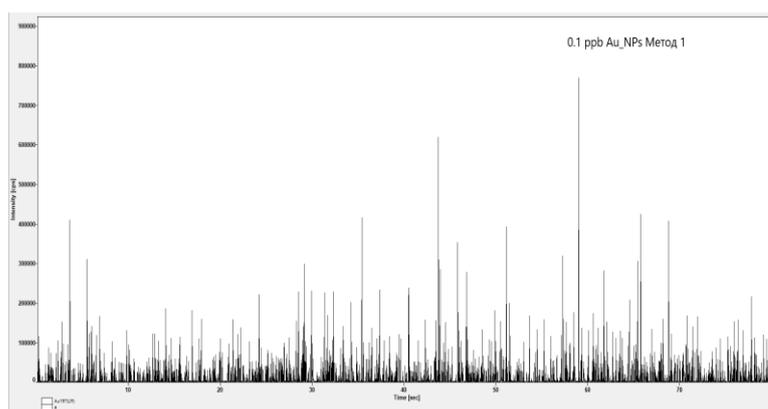
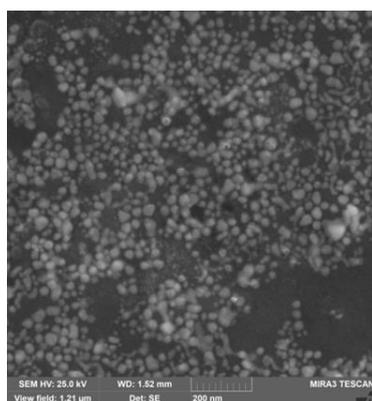


Рис. СЭМ изображение Au НЧ. Временное сканирование коллоидного раствора золота ($C_{\text{Au}} = 0,1$ нг/мл).

Аналитические возможности столкновительной ячейки при МС ИСП анализе высокочистого германия и его оксида

Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р., Медведев Н.С., Сапрыкин А.И.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева (ИНХ СО РАН), г. Новосибирск
tguselnikova@niic.nsc.ru*

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС ИСП) обладает пределами обнаружения (ПО) аналитов, позволяющими характеризовать высокочистые вещества (до 6N) без предварительного концентрирования примесей. При анализе образцов сложного состава и растворов с высоким содержанием основы могут возникнуть полиатомные интерференции, возникающие в ИСП из компонентов растворов, основы, плазмообразующего газа. Одним из эффективных способов снижения полиатомных интерференций является использование газонаполненных ячеек (реакционных или столкновительных).

При МС ИСП анализе германия или его оксида затруднено количественное определение ^{51}V , ^{57}Fe , ^{71}Ga , ^{75}As , ^{89}Y и ^{90}Zr , так как образуются перекрывающиеся их полиатомные ионы той же массы ($^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ и $^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}^+$; $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$ и $^{38}\text{Ar}^{18}\text{OH}^+$; Ge^{70}H^+ , $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}_2\text{H}^+$ и $^{36}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$; $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ и $^{38}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$; $^{73}\text{Ge}^{16}\text{O}^+$; $^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}^+$ соответственно). Отметим, что As, Ga, Fe и V относятся к технологически-важным примесям для высокочистого германия и его оксида. При использовании методик анализа с предварительным концентрированием примесей возможны потери этих аналитов (As, Fe и V) или внесение неконтролируемых загрязнений (Fe).

В настоящей работе для снижения полиатомных интерференций была использована столкновительная ячейка в режиме дискриминации по кинетической энергии (ДКЭ). Ячейку заполняли гелием. Для эффективной работы столкновительной ячейки оптимизировали инструментальные параметры – скорость потока гелия через ячейку (3 мл/мин) и потенциал на выходе из ячейки (-21 В). Для обеспечения низких ПО аналитов в стандартном режиме работе выбирали оптимально-компромиссную концентрацию германия в растворе (700 мг/л). Для этого оценили значения ПО и отношения интенсивностей сигнала аналита к фоновому при каждом значении исследуемого параметра.

Показано, что применение столкновительной ячейки при выбранных параметрах позволяет определять As, Ga, Fe, V, Y и Zr в высокочистом германии и его оксиде с ПО от $6 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ % мас. Кроме того в стандартном режиме МС ИСП анализа для 45 аналитов (Ag, Al, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Hg, Hf, Ho, In, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Pb, Pr, Rb, Re, Sb, Se, Sm, Sn, Ta, Tb, Te, Ti, Tm, W, Yb и Zn) ПО составили от $6 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ % мас. Отметим, что определение Ni, Sc и Sr возможно проводить в стандартном режиме МС ИСП анализа (ПО $1 \cdot 10^{-1}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ % мас) и с применением столкновительной ячейки. Методика с устранением полиатомных интерференций позволяет снизить ПО этих аналитов в 2-10 раз ($5 \cdot 10^{-6}$ % мас для каждого аналита). Внутрилабораторная прецизионность не превышает 24 %.

Предложенные МС ИСП методики позволяют определять 20 технологически-важных примесей: Ag, Al, As, B, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, V и Zn.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700315-2.

Выбор внутреннего стандарта при анализе методом МС-ИСП растений и почв в местах добычи полиметаллических руд

*Догадкин Д.Н., Громяк И.Н., Голубев Ф.В., Тюрин Д.А., Колотов В.П.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской
академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва
dogadkin@geokhi.ru*

Изучение элементного состава почв и растений вблизи Унальского хвостохранилища Северной Осетии, в котором содержится большое количество отходов переработки полиметаллических руд, представляет важную экологическую задачу для оценки их загрязненности такими металлами как цинк, свинец, кадмий и др. В настоящее время для элементного анализа такого рода образцов успешно применяется метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП). Для учета дрейфа сигнала в процессе измерения широко распространено применение так называемого внутреннего стандарта, являющегося изотопом элемента, который отсутствует в образцах или его содержание пренебрежимо мало. Наиболее часто в качестве внутреннего стандарта используется ^{115}In в силу редкой распространенности индия и возможности довольно точно скорректировать изменение сигнала для всех элементов от лития до урана. В ряде случаев вместо ^{115}In используется ^{103}Rh , который также достаточно редко встречается в образцах почв, растений, горных породах и т.д.

Однако, отходы переработки полиметаллических руд содержат заметные количества индия, а элементный анализ образцов почв и растений, отобранных вблизи хвостохранилища, практически во всех случаях также показал наличие индия. В результате, использование ^{115}In в качестве внутреннего стандарта оказывается невозможным. Высокое содержание свинца (в отдельных образцах почв более 10 тысяч г/т) не позволяет использовать как внутренний стандарт и ^{103}Rh , поскольку имеет место наложение сигнала от 206-го изотопа двухзарядного иона свинца. При этом было обнаружено практически полное отсутствие рения, поэтому мы изучили возможность замены индия на рений в качестве внутреннего стандарта. Для коррекции масс-спектров мы использовали ^{187}Re , который имеет близкую к ^{115}In интенсивность сигнала. Сравнение результатов для ряда стандартных образцов, таких как ТР-1 (травосмесь луговая), СГХМ-1 (карбонатно-силикатные рыхлые отложения) и др., показало, что использование ^{187}Re вместо ^{115}In в качестве внутреннего стандарта дает вполне сопоставимые результаты. Таким образом, рений может быть использован в качестве внутреннего стандарта для МС-ИСП анализа образцов почв и растений в особых случаях.

Применение микроволнового разложения растительных образцов для определения низких концентраций некоторых биогенных и токсичных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

Доржеева А.М., Зарубина О.В., Романова А.С.

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск
mahlyanova.anna@mail.ru*

В настоящее время при решении задач мониторинга окружающей среды значительный объем исследований приходится на определение токсичных и биогенных элементов в различных биологических объектах. Известно, что растения накапливают микроэлементы, особенно тяжелые металлы, и именно они являются промежуточным звеном, через который микроэлементы попадают в организм человека и животных [1].

Определение содержания токсичных и биогенных элементов в биологических объектах на низком уровне концентраций невозможно без использования комплекса современных приемов пробоподготовки и высокоточного оборудования. Для биологических объектов (почв, донных отложений, растений) микроволновая обработка кислотами – наиболее простой и эффективный способ извлечения основных исследуемых компонентов. Для определения низких содержаний необходимо применение высокочувствительных методов анализа. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) позволяет проводить исследования с низкими пределами обнаружения (до 10^{-13} мг/кг), а также таких сложных в определении элементов, как ванадий, мышьяк, селен и хром.

Объектами исследований являлись стандартные образцы растительного происхождения: ГСО 8923-2007 (ЛБ-1, лист берёзы ИГХ СО РАН, Россия); ГСО 8922-2007 (Тр-1 травосмесь, ИГХ СО РАН, Россия); ГСО 8921-2007 (ЭК-1 водоросль элодея канадская, ИГХ СО РАН, Россия); GBW07605 (GSV-4 tea, Китай) [2]. Микроволновое разложение проводили в микроволновой системе нового поколения туннельного типа MultiVIEW (SCP SCIENCE, Канада). Экспериментальные исследования проводили на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT2 (Finnigan MAT, Germany). Все измерения проводили с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН.

Правильность полученных результатов подтверждена сравнением с аттестованными значениями определяемых элементов в стандартных образцах. Погрешность определения исследуемых элементов находится в пределах 11%.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что использование микроволновой системы нового поколения дает возможность полного разложения всех растительных образцов в течение короткого промежутка времени (1 час) без потерь токсичных и биогенных компонентов.

Библиографические ссылки

1. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях МИР, Москва, 1989 г., 439 стр.
2. Электронный каталог стандартных образцов состава природных и техногенных сред, разработанных Институтом геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН URL: <http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3412-standartnye-obraztsy-sostava?Itemid=746> (дата обращения: 12.01.2023).

Моделирование процессов в рентгенофлуоресцентном анализе

Дудик С.Л.⁴, Калинин Б.Д.¹, Речинский А.А.², Савельев С.К.³, Сергеев Ю.И.⁴

¹ООО «Прецизионные технологии», г. Санкт-Петербург.

²ООО «Веберкомеханикс», г. Санкт-Петербург.

³БГТУ «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова, г. Санкт-Петербург

⁴НПО «Спектрон», г. Санкт-Петербург.

ssav@x-energo.com

При выборе условий измерений анализируемого материала необходимо определить аналитические линии, кристаллы-анализаторы, оценить спектральные наложения на аналитические линии элементов, скорости счёта при выбранных напряжениях и токах рентгеновской трубки с учётом изменения диапазона содержаний элементов в материале. Проведение такой экспериментальной работы требует много времени, затруднительно получить однозначные результаты, когда выбирают условия измерений для следовых содержаний элементов при большом фоне в условиях спектрального наложения соседних линий. Не всегда возможно иметь достаточный набор образцов (с учётом полного изменения диапазона содержаний элементов) для получения исчерпывающего результата или отсутствие реальных образцов на этапе разработки методики анализа.

Для решения этих проблем был разработан комплекс информационных и моделирующих программ, позволяющий по заданному составу анализируемого образца или анализируемого материала выбирать условия регистрации аналитического сигнала (аналитические линии, кристаллы-анализаторы, режимы работы рентгеновской трубки, оценить наложение спектральных линий, выбрать точки измерения фона), проводить расчёт теоретических интенсивностей флуоресценции и рассеянного излучения для любых условий возбуждения, моделировать экспериментальную интенсивность с учетом аппаратного фона, моделировать экспериментальный спектр, рассчитывать теоретические коэффициенты влияния, коэффициенты наложения спектральных линий, статистические и метрологические характеристики анализа.

Выбор уравнений связи проводится на Демо-версии программного обеспечения спектрометра по смоделированным интенсивностям исследуемого материала. По сравнению с работой по экспериментальным результатам такой способ свободен от ошибок химического анализа исследуемых образцов и экспериментальных погрешностей измерений. Достоинством такого способа также является сокращение времени на разработку методики анализа.

Исходными данными для этого программного комплекса являются статистические характеристики анализируемого материала, алгоритмы, моделирующие процессы при проведении рентгенофлуоресцентного анализа, параметры, полученные при настройке спектрометра, базы данных фундаментальных параметров и программы расчёта теоретических интенсивностей флуоресценции и рассеянного излучения и Демо-версия программного обеспечения спектрометра. В Демо-версии реализованы уравнения общего вида, реализующие способы множественной регрессии, теоретических поправок, стандарта-фона и отношения интенсивностей.

Априорная оценка возможности рентгенофлуоресцентного анализа продукта до проведения экспериментальных работ

Дудик С.Л.⁴, Калинин Б.Д.¹, Речинский А.А.², Савельев С.К.³, Сергеев Ю.И.⁴

¹ООО «Прецизионные технологии», г. Санкт-Петербург

²ООО «Веберкомеханикс», г. Санкт-Петербург

³БГТУ «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова, г. Санкт-Петербург

⁴НПО «Спектрон», г. Санкт-Петербург

ssav@x-energo.com

Важнейшей и наиболее ответственной операцией, обеспечивающей правильность результатов рентгенофлуоресцентного анализа, как и любого другого аналитического метода, является разработка методики анализа. С целью унификации и снижения трудоемкости разработки методик РФА еще в 1974 г. была предложена обобщенная схема к разработке аналитических методик[1], пригодная для широкого круга промышленных и природных материалов и включающий последовательное выполнение определенных этапов. К основным этапам относятся исследование анализируемого продукта, разработка способа подготовки проб к анализу, выбор уравнений связи и контроль метрологических параметров. Развитие математического моделирования процессов при проведении рентгенофлуоресцентного анализа и применение вычислительной техники позволило разработать подход к априорной оценки возможности рентгенофлуоресцентного анализа продукта и разработки методики анализа до проведения экспериментальных работ на рентгеновском спектрометре.

Такой подход включает:

исследование статистических характеристик анализируемого продукта: диапазон содержания элементов, минимальные и максимальные содержания, средние содержания, дисперсия, требования к точности определения содержаний элементов;

исследование аналитических характеристик применяемого спектрометра: интегральная чувствительность, контрастность, предел основной аппаратурной погрешности, спектральное разрешение;

исследование метрологических характеристик: предел обнаружения, дифференциальная чувствительность, инструментальная воспроизводимость измерения содержаний при выбранной экспозиции. На этом этапе решается вопрос о необходимости разбавления проб тяжелым или легким разбавителем для получения удовлетворительной дифференциальной чувствительности;

расчет теоретических интенсивностей для выбранных градуировочных и проверочных образцов, расчет теоретических коэффициентов влияния;

выбор регрессионных или теоретических уравнений связи по смоделированным интенсивностям исследуемого материала;

выбор режимов регистрации аналитического сигнала: аналитические линии, кристаллы-анализаторы, режимы работы рентгеновской трубки, оценить наложение спектральных линий, выбрать точки измерения фона.

Библиографические ссылки

1. Смагунова А.Н., Лосев Н.Ф., Ревенко А.Г., Межевич А.Н. Обобщенная схема разработки методики рентгеноспектрального анализа // Заводская лаборатория. 1974. Т.40, №12. С. 1461-1465.

Сравнение способов расчета концентраций элементов при рентгенофлуоресцентном анализе с полным внешним отражением на примере океанических железомарганцевых конкреций и корок

Жиличева А.Н.¹, Пашкова Г.В.^{1,2}, Чубаров В.М.^{1,3}, Мальцев А.С.¹

¹Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск,

²Иркутский государственный университет, г. Иркутск

³Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск

a.zhili@mail.ru

В ЦКП «геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН установлены два рентгенофлуоресцентный спектрометра с полным внешним отражением (TXRF) S2 PICOFOX и S4 T-Star (Bruker GmbH, Германия), которые используются для анализа различных жидких (воды, напитков) и твердых объектов (руд, минералов, конкреций). Для расчета концентраций элементов, как правило, используется способ внутреннего стандарта:

$$C_i = \frac{C_{is} \cdot N_i \cdot S_{is}}{N_{is} \cdot S_i},$$

где C_i и C_{is} – концентрация аналита и концентрация внутреннего стандарта в пробе соответственно, N_i и N_{is} – площадь пика аналита и внутреннего стандарта, S_i и S_{is} – чувствительности аналита и внутреннего стандарта соответственно. Значения S_i и S_{is} , определяются с помощью стандартных растворов и заложены в программное обеспечение спектрометра. Наложения линий в спектре учитываются при процедуре деконволюции спектра, которая также выбирается с помощью имеющегося программного обеспечения. Автоматизированный расчет элементов позволяет проводить экспрессный анализ без трудоемких процедур калибровки и обработки спектра. Однако при анализе образцов с твердой минеральной матрицей с использованием заложенного программного обеспечения для расчета концентраций не всегда удается получить результаты, удовлетворяющие требованиям точности анализа геологических образцов, особенно для элементов, имеющих наложение в спектре.

Целью данной работы было повышение точности TXRF анализа с использованием дополнительных градуировочных процедур. В качестве объекта исследования были выбраны океанические железомарганцевые конкреции и корки. Рассматривали определение элементов Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ba, La, Ce, Pb, для которых существуют проблемы, связанные с наложениями в спектре (VK α -TiK β , CoK α -FeK β , NiK α -CoK β , CuK α -NiK β , ZnK α -CuK β , BaL α -TiK α , LaL α -TiK α , CeL α -VK α , PbL α -AsK α). Для построения внешних градуировочных функций использовали набор стандартных образцов донные отложений (СДО 4-7), кобальтомарганцевых корок (КМК 1-2 и железомарганцевых конкреций (ЖМК 1-2), аттестованный состав которых охватывал включал широкие диапазоны содержаний элементов. Пробы конкреций готовили в виде водных суспензий, полученных мокрым измельчением 100 мг порошка с добавлением 250 мкл раствора Ga (1 мг/л) в качестве внутреннего стандарта.

Рассмотрели следующие способы расчета концентраций элементов: 1) способ внутреннего стандарта с использованием чувствительностей, заложенных в программное обеспечение; 2) использование чувствительностей, рассчитанных с помощью градуировочных образцов известного состава; 3) многомерные градуировочные зависимости для дополнительного учета наложений линий в спектре. Результаты расчетов концентраций TXRF анализа были сопоставлены с результатами, полученными с помощью контрольных методик. Сделан вывод о целесообразности применения дополнительных градуировочных процедур для повышения точности TXRF анализа.

Определение элементного состава щелочных горных пород (луаврит и уртит) методами МС-ИСП и АЭС-ИСП

Жилкина А.В.¹, Громяк И.Н.¹, Тюрин Д.А., Сибрина М.А.²

¹*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва*

²*Институт Тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (РТУ МИРЭА), г. Москва,*

avzhilkina@gmail.com

Одной из ключевых задач, которую решает химик-аналитик для определения элементного состава горных пород луаврит и уртит является использование эффективного способа вскрытия образца. Метод должен гарантировать как отсутствие потерь определяемых элементов при растворении пробы, так и количественный перевод всех компонентов в устойчивый во времени раствор для последующего определения.

В работе использованы методики кислотной минерализации, предназначенные для геологических образцов. На наш взгляд, использование методик вскрытия пробы спеканием или сплавлением с подходящими реагентами отличается весьма ограниченными возможностями из-за добавления к пробе многократного избытка по массе флюса. Это ведет к увеличению концентрации солевого фона в растворе, требует дополнительного разбавления, что снижает пределы обнаружения, а кроме того, может создавать различного рода интерференции.

Целью этой работы является оптимизация методики кислотного разложения для определения элементного состава в горных породах луавритах и уртитам методами МС-ИСП и АЭС-ИСП.

Выбор методики кислотного разложения при анализе горных пород луавритов и уртитов осложняется тем, что в породах присутствует Al_2O_3 , содержание которого меняется в интервале от 19% до 30%. Высокое содержание Al_2O_3 в горных породах сказывается на результатах анализа, из-за образования в процессе кислотного разложения труднорастворимых фторидов AlF_3 , $CaAlF_5$ и др., что влечет за собой процесс сокристаллизации микроэлементов [1]. Поэтому в процессе определения микроэлементов методами МС-ИСП и АЭС-ИСП наблюдается занижение результатов анализа. В работе [1] для решения проблемы заниженных результатов анализа в горных породах с высоким содержанием Al и низким содержанием других породообразующих элементов предложено перед началом кислотного разложения к пробе добавлять раствор Mg, концентрация которого должна удовлетворять соотношению $(Mg+Ca)/Al \approx 1$ в пробе.

Данный подход был применен к определению элементного состава методами МС-ИСП и АЭС-ИСП для стандартных образцов (СО) магматической горной породы щелочного состава луаврита (МЩ-4) и состава уррита (МЩ-3). Использование данного подхода при разложении образцов неизвестного состава с фиксированной добавкой концентрации раствора Mg к пробам при отсутствии информации о содержании алюминия в породах оказалось затруднительным, так как в процессе разложения наблюдалось помутнение раствора из-за образования осадка в растворе после кислотного растворения пробы. Проведены эксперименты с варьированием концентрации раствора Mg добавляемого к пробам неизвестного состава и изучено его влияние. Выполнен анализ методами МС-ИСП и АЭС-ИСП. Для разложения горных пород типа луавритов и уртитов неизвестного состава по разработанной методике необходимо опираться на данные РФА по содержанию Al/Ca с тем, чтобы выбрать оптимальное количество добавляемого магния.

Библиографические ссылки

1. Cotta A.J. B. Classical and new procedures of whole rock dissolution for trace elements determination by ICP-MS/ Geostand. Geoanal.Res.2011. vol. 36.P.27-50

Оценка возможности использования прямого ввода окисленных углеродных нанотрубок и наноалмазов в плазму для определения элементов методом МС-ИСП

Захарченко Е.А.¹, Торопченова Е.С.¹, Жилкина А.В.¹, Хлуднева А.О.¹, Рыженкова М.А.², Тюрин Д.А.¹, Догадкин Д.Н.¹, Колотов В.П.¹

¹*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва*

²*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва*
e-zakharchenko@yandex.ru

Использование современных инструментальных методов, таких как масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) в сочетании с сорбционным концентрированием является одним из возможных путей решения задачи определения следовых и ультраследовых концентраций элементов в сложных многокомпонентных растворах.

Наряду с известными способами сочетания сорбционных методов с МС-ИСП, такими как десорбция и разложение сорбента кислотами, весьма перспективным является введение суспензий сорбента непосредственно в источник ионизации [1]. Данный способ малоизучен, однако имеет ряд преимуществ, основными из которых являются упрощение пробоподготовки, снижение вероятности внесения загрязнений и потерь аналитов и, следовательно, уменьшение ошибок при определении.

Окисленные формы углеродных наноматериалов характеризуются высокой сорбционной активностью по отношению РЗЭ, актинидам и тяжелым металлам в водных растворах, образуют в растворах устойчивые суспензии, сгорают в плазме и являются перспективными для реализации подобного подхода. Наибольший интерес вызывают окисленные углеродные нанотрубки и наноалмазы [2, 3]. Однако использование суспензий наноматериалов предъявляет особые требования к их устойчивости во времени, от которой в значительной степени зависит воспроизводимость результатов определения, также необходима информация о концентрациях частиц в суспензии, о размерах частиц и их распределении.

Целью настоящей работы является на основе данных по сорбционной способности и поведению суспензий окисленных наноалмазов и нанотрубок оценить возможность использования прямого ввода сорбентов в плазму для определения редкоземельных и др. элементов методом МС-ИСП.

В докладе будут приведены данные по сорбционной способности нанотрубок и наноалмазов, окисленных в разных условиях, оценка среднего размера частиц и условия подготовки суспензий. На примере анализа суспензий окисленных нанотрубок и наноалмазов при их непосредственном введении в плазму оценена чистота «холостых проб» и воспроизводимость результатов измерений концентраций редкоземельных и др. элементов методом МС-ИСП.

Библиографические ссылки

1. Dimitar P. Mitev, Ashley T. Townsend, Brett Paull, Pavel N. Nesterenko, Direct sector field ICP-MS determination of metal impurities in detonation nanodiamond// Carbon, 2013. 60. 326-334
2. Огнев В. Е., Хлуднева А. О., Захарченко Е. А. и др. Химическое окисление и характеристика углеродных нанотрубок различного типа с целью повышения эффективности концентрирования РЗЭ для их последующего определения в геологических образцах // Ж. аналит. химии. 2023. Т.78. № 5. С. 405–419.
3. Arnault J. C. (ed.). Nanodiamonds: advanced material analysis, properties and applications. – William Andrew, 2017. 504 p.

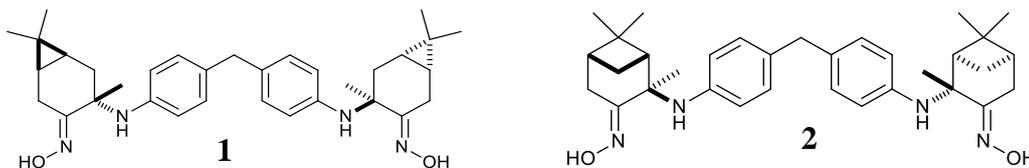
Исследование селективности экстракции переходных металлов новыми полигетероатомными терпенсодержащими лигандами методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой

Зубричева Д.В., Тихова В.Д., Ткачев А.В.

*Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова СО РАН (НАОХ СО РАН), г. Новосибирск
dasha.zubricheva@mail.ru*

Актуальность данной темы обусловлена тем, что органические вещества, способные образовывать комплексы с благородными и переходными металлами являются востребованными реагентами, используемыми в самых разных областях науки и технологии. Особенно важны вещества, способные к селективному, избирательному комплексообразованию. Такие соединения необходимы в производстве цветных металлов, при создании сенсоров для обнаружения металлов, а также в атомной промышленности. Целью работы является исследование селективности экстракции переходных металлов с использованием новых органических полигетероатомных реагентов, содержащих в структуре терпеновые фрагменты. Новизна исследования состоит в том, что для селективной экстракции переходных элементов терпенсодержащие лиганды ранее не применялись. Между тем, применение природных терпенов как продуктов переработки возобновляемого растительного сырья, с одной стороны, обеспечивает практически неиссякаемую сырьевую базу для получения перспективных реагентов, а также придает экстракционным реагентам и комплексам повышенную гидрофобность за счет объема исходных монотерпеновых углеводородов в их структурах.

Обнаружено, что все четыре исследуемых класса терпенсодержащих лигандов (альфа-аминооксимы, лиганды с фрагментами типа азакраунэфиров, D₂-симметричные терпеновые производные ряда 1,12,14,25-тетраокса-2,5,8,11,15,18,21,24-октаазациклогексакоза-2,10,15,23-тетраена, α-пиненовые производные диазафлуоренов) способны к селективному извлечению некоторых благородных элементов (Pd, Au, иногда Pt и Ru) из смеси металлов 3d – переходного ряда, благородных и щелочных. Причем процентное извлечение палладия и золота в некоторых случаях доходит до количественного (>99 %) или близко к нему. Отдельные лимоненсодержащие лиганды извлекают исключительно золото из этой смеси металлов. Соединения **1** и **2**, представленные ниже, были успешно применены для извлечения Pd из отработанного и неотработанного промышленного катализатора доокисления на основе γ-Al₂O₃ с заявленным содержанием Pd < 1 % и Pd/C. Важно, что палладий удалось экстрагировать количественно в обоих случаях, несмотря на двухсоткратный избыток Al в растворе после разложения Pd/γ-Al₂O₃ и значительную концентрацию Pd в растворе после разложения Pd/C (200 мг/л). Содержание Pd составило 0,03% в случае отработанного и неотработанного Pd/γ-Al₂O₃. Содержание палладия в Pd/C составило 2,4 %, что соответствует стандартному диапазону содержания Pd в данной каталитической системе (1-8 %).



«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-10043, <https://rscf.ru/project/23-23-10043/>»

Предпосылки к созданию нового импульсного источника излучения с изменяемой геометрией разрядного промежутка для атомно-эмиссионного анализа вещества

Зуев Б.К., Дудченко В.А.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва
zubor127@yandex.ru*

В современных атомно-эмиссионных анализаторах вещества используются мощные непрерывно работающие источники атомизации и возбуждения. Для создания сенсорных анализаторов необходимо иметь источник атомизации с малой средней мощностью потребления. Для этого могут быть использованы импульсные источники для атомно-эмиссионного анализа вещества. Эти источники в момент импульсного разряда позволяют получить достаточную температуру плазмы для возбуждения атомов и характеризуются средними мощностями потребления около 10 Вт. Подобные источники использовались в работах Ягова В.В. [1], Руденко Б.А. и Зуева Б.К. [2,3], и в них в процессе разряда вкладываемая мощность изменяется от времени. Это сказывается на аналитических характеристиках метода.

Предлагается использовать импульсный разряд с **изменяемой геометрией разрядного промежутка в процессе протекания разряда**. Известно, что при разряде конденсатора мощность, вкладываемая в разряд, изменяется по экспоненциальному закону, соответственно изменяются и характеристики (стабильность) плазмы. Уменьшая расстояние между электродами в процессе разряда, возможно, получить участок во времени, для которого мощность, вкладываемая в разряд, будет постоянна. В данной работе впервые предлагается использовать указанный источник атомизации и возбуждения для создания атомно-эмиссионного сенсорного анализатора. Предложены уравнения позволяющие описать изменения мощности от времени в течение разряда, вкладываемой в разрядный промежуток. Оценено влияние скорости линейного изменения разрядного промежутка на характеристики разряда. Получены зависимости изменения мощности от времени для различных значений накопительной емкости конденсаторной батареи и скорости изменения разрядного промежутка. Из полученных теоретических значений можно сделать вывод, что имеются возможности для создания временного промежутка в импульсном разряде, где вкладываемая мощность мало изменяет свою величину. Тем самым имеются предпосылки для создания импульсного источника атомизации и возбуждения, обладающего хорошими аналитическими характеристиками и потребляющего небольшую среднюю мощность потребления.

Библиографические ссылки

1. Ягов В.В., Зуев Б.К., Коротков А.С. Электрический разряд в межэлектродном промежутке: перспективы создания атомно-эмиссионного сенсора // Доклады РАН. 1998. Т. 359. № 2. С. 208.
2. Зуев Б.К., Ягов В.В., Гецина М.Л., Руденко Б.А. Разряд при вскипании в канале – новый источник атомизации и возбуждения для атомно-эмиссионного определения металлов в потоке // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1072.
3. Зуев Б.К., Жирков А.А., Ягов В.В., Смирнова И.С., Коротков А.С. Импульсный источник атомизации и возбуждения с изменяемой геометрией разрядного промежутка в атомно-эмиссионном анализе растворов // Журнал аналитической химии. 2020. Т.75. №9. С.778-791.

Определение групп элементов как пример возможности реализации метода многоэлементной ЭТААС высокого разрешения

Игошева В.С.^{1,2}, Киселева Д.В.^{1,2}

¹*Уральский Федеральный университет имени первого Президента России*

Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

²*Институт геологии и геохимии имени ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург*
igosheva.v.s@ya.ru

Применение атомно-абсорбционных спектрометров с непрерывным источником излучения предопределяет потенциальную возможность реализации молекулярной и многоэлементной атомно-абсорбционной спектрометрии, что значительно расширяет возможности данного метода анализа.

Так, атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения ContrAA 700 фирмы Analytic Jena позволяет проводить одновременный анализ нескольких линий поглощения в измеряемом спектральном диапазоне (в качестве источника излучения используется ксеноновая лампа). Это дает возможность обнаружить несколько элементов одновременно в процессе однократной атомизации пробы.

Потенциальная возможность соопределения компонентов была рассмотрена нами теоретически – с подбором близлежащих аналитических линий и методом термодинамического моделирования (ТДМ) термохимических процессов в графитовой печи с использованием программного обеспечения HSC 6.1.

ТДМ было необходимо для предварительной оценки температур стадий пиролиза и атомизации проб, минимизирующей потери аналитов с потоком газа. Далее же ТДМ являлось гарантом и теоретическим обоснованием возможности многоэлементного одновременного детектирования определяемых элементов

Предварительно нами были выделены четыре группы элементов, определение которых возможно в узком спектральном диапазоне. Первая группа состоит из Fe ($\lambda=228,725$ нм), Cd ($\lambda=228,802$ нм), Sn ($\lambda=228,668$ нм), вторая – Au ($\lambda=267,595$ нм) и Pt ($\lambda=267,715$ нм), третья из Rh ($\lambda=343,489$ нм) и Ru ($\lambda=343,674$ нм), четвертая группа – Ir ($\lambda=247,512$ нм) и Pd ($\lambda=247,642$ нм). Отметим, что первая группа решает проблемы определения элементов в металлургии сплавов, вторая, третья и четвертая группы – в определении золота, платины и платиноидов (драгоценных металлов (ДМ)). Важно, что при одновременном определении элементов количество стадий атомизации снижается в 2-3 раза, что положительно влияет на длительность эксплуатации графитовой кюветы.

С использованием модельных растворов нами была выявлена возможность совместного одновременного определения заявленных групп определяемых элементов и разрешенность аналитических спектральных линий. Получены температурно-временные программы (ТВП) для каждой группы элементов.

Уже с использованием оптимизированных ТВП нами были построены градуировочные зависимости и определены содержания каждого из заявленных элементов в модельных растворах.

Результаты данной работы раскрывают потенциал развития метода и указывают на возможность создания методик определения указанных аналитов с использованием многоэлементной ЭТААС для решения аналитических задач в различных областях науки и техники.

Анализ нанокремния методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Ищенко А.А., Лазов М.А., Миронова Е.В., Путин А.Ю.

*МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, г. Москваaischenko@yasenevo.ru;
lazovm@gmail.com*

В работе развивается новое направление рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии – качественный и количественный анализ наноматериалов, включающее определение валентных состояний элементов наноструктур. Разработана методика экспериментального рентгеновского фотоэлектронного определения состава нанокремния и композитных структур на его основе. Предложена новая методика деконволюции аналитического сигнала РФЭС и извлечение фоновой линии, позволяющая существенно улучшить метрологические характеристики метода для исследования наноструктур и наноматериалов. Предложен новый способ пробоподготовки образцов - формирования поверхностного слоя подложек, обеспечивающих высокую воспроизводимость результатов измерений и чувствительности анализа.

Впервые показано, что фотолюминесцентные свойства и спектр фотолюминесценции гибридных наночастиц кремния определяются не только размером частиц, но и соотношением различных валентных состояний кремния, присутствующих в составе оболочки наночастицы. Проведён качественный и количественный анализ гибридных структур нанокремния, фотолюминесцирующих в красно-инфракрасной области спектра и нефотолюминесцирующего нанокремния, полученного в результате плазмохимического и лазеро-химического синтеза (дейтерированных и недейтерированных образцов) при совместном анализе данных РФЭС и фемтосекундной абсорбционной спектроскопии. Новые способы разложения спектров на отдельные пики и вычитания фона способны повысить точность качественного и количественного определения отдельных степеней окисления элементов. Это позволяет обнаружить и определить неустойчивые оксидные формы, новые промежуточные фазы, присутствующие только на внешней поверхности или поверхности раздела, и не определяемые такими «объёмными» методами, как методы электронной или рентгеновской дифракции.

На основе исследований и оптимизации факторов, определяющих эффективность метода РФЭС при исследовании наноструктур и наноматериалов предложены новые подходы к анализу данных метода и найдены условия, обеспечивающие высокую воспроизводимость, чувствительность и селективность анализа.

Спектр потенциальных областей применения результатов работы весьма широк. Разработанные методы и подходы могут применяться в медицинской практике для терапевтического лекарственного мониторинга, для решения задач фармакокинетики, для развития методов экологического контроля, в системах безопасности, в аналитической практике для определения качественного и количественного состава и валентных состояний элементов наноматериалов в природных и промышленных объектах.

Анализ наночастиц и наноматериалов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Ищенко А.А., Лазов М.А., Миронова Е.В.

МИРЭА — Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, г. Москва

aischenko@yasenevo.ru

Наноструктуры вызывают огромный интерес как быстрорастущий класс материалов для многих приложений. Для характеристики размера, кристаллической структуры, элементного состава и множества других физико-химических, химических и физических свойств наночастиц используется несколько методов [1,2]. Различные сильные стороны и ограничения каждого метода усложняют выбор наиболее подходящего метода; при этом часто требуется комбинированный подход к характеристике. Кроме того, учитывая, что значение наночастиц в фундаментальных исследованиях и приложениях постоянно растет, необходимо, чтобы исследователи из разных областей преодолели проблемы воспроизводимости и надежной характеристики наноматериалов после их синтеза и дальнейшей обработки (например, стадии отжига).

Определение строения, качественного и количественного химического состава наноматериалов, состоящих из наночастиц (квантовых точек) или представляющих собой нанопленки (двумерные структуры), и связь этих характеристик со спектральными свойствами является одной из центральных проблем в изучении нанообъектов [2].

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) или электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА), может предоставить информацию о качественном и количественном составе, валентных состояниях элементов исследуемого образца и химическом составе поверхности и границ раздела, которые определяют свойства наноструктурированных материалов [1-3].

РФЭС обычно не рассматривают как метод с горизонтальным (латеральным) нано-разрешением. Однако детектируемые этим методом электроны проходят расстояния, измеряемые в нанометрах, и они могут быть использованы для получения достаточной информации о строении нанометрово-размерных образцов на поверхности и в приповерхностном слое. Хотя возможность получения информации в нанометровом масштабе от образцов с плоской поверхности кажется более очевидной, данные спектров РФЭС могут быть использованы для определения состава наночастиц. Также, возможно получить информацию о покрытиях и слоях на наночастицах в условиях, в которых другие методы исследования поверхности не могут быть применены.

Основная цель доклада – представить обобщающие знания об использовании, достижениях, преимуществах и недостатках ряда экспериментальных методов, доступных для характеристики наночастиц. Различные методы характеристики классифицируются в зависимости от концепции / группы используемых методов, информации, которую они могут предоставить, или материалов, для которых они предназначены.

Библиографические ссылки

1. Chaudhuri R.G., Paria S. *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 2373–2433.
2. Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2013. 614 С.
3. Штыков С.Н., ред. Нанообъекты и нанотехнологии в химическом анализе. М.: Наука. 2015, С. 11-36.

Концентрирование редкоземельных элементов и благородных металлов модифицированными углеродными нанотрубками для их последующего МС-ИСП определения

*Казин В.И., Захарченко Е.А., Догадкин Д.Н., Жилкина А.В., Громяк И.Н., Колотов В.П.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской
академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва
kazin98@list.ru*

Определение благородных металлов (БМ) и редкоземельных элементов (РЗЭ) в геологических образцах является одной из наиболее сложных аналитических задач. Это связано со сложным матричным составом образцов и низкими содержаниями аналитов. Одним из путей решения этой задачи является использование сорбционного концентрирования элементов и метода МС-ИСП для последующего определения.

Для селективного извлечения перспективно использовать сорбцию из кислых растворов твердофазными экстрагентами (ТФЭ), полученными путем модифицирования твердых носителей органическими реагентами. Используя для закрепления реагенты разного типа (азот-, фосфор-, серосодержащие), возможно обеспечить селективное извлечение разных групп элементов.

В качестве носителей большой интерес представляют углеродные нанотрубки (УНТ) [1], которые характеризуются развитой поверхностью, способностью прочно удерживать в твердой фазе органические соединения, в том числе в сильноокислых средах, а также возможностью прямого определения без десорбции (после микроволнового разложения).

В настоящей работе использованы УНТ различной структуры: конические, Таунит и цилиндрические короткие, G-183 (НаноТехЦентр, Тамбов). Носители импрегнировали N,N,N',N'- тетраоктилдигликольамидом (ТОДГА) – для извлечения РЗЭ, и 2-меркаптобензотиазолом (МБТ) – для извлечения БМ. Изучение сорбции проводили с использованием стандартных растворов для масс-спектрометрии (High Purity). Содержание РЗЭ и БМ в растворах до и после сорбции, а также непосредственно в сорбентах после их микроволнового разложения определяли методом МС-ИСП (спектрометр X Series II). Для разложения сорбентов и активации процесса извлечения использовали микроволновую систему MARS-5.

В ходе работы выбраны способы получения ТФЭ, устойчивых в кислых средах, определены их сорбционные свойства и условия извлечения РЗЭ и БМ. Установлена высокая эффективность ТФЭ G-183-ТОДГА по отношению к РЗЭ в 1-3М HNO₃ и G-183-МБТ по отношению к Au, Pd и Pt в 1-3М HCl (степень извлечения >90%). Показана возможность повышения степени извлечения Rh, Ru и Ir до 80-90% при сорбции ТФЭ G-183-МБТ под воздействием микроволнового излучения (120 °С, 4 атм.).

На примере стандартных образцов ультраосновной горной породы, имеющих сложный матричный состав (%): UBN (Mg-29; Fe-3,0; Al-1,5; Cr- 0,23; Ni-0,2) и ДВМ (Mg-23, Fe-4,4; Al-2,4, Cr-0,2), показана возможность использования ТФЭ G-183-ТОДГА для селективного извлечения РЗЭ из растворов геологических образцов. ТФЭ G-183-МБТ был использован для концентрирования БМ из растворов после разложения стандартного образца состава Черного сланца СЛг-1.

Библиографические ссылки

1. Огнев В.Е., Хлуднева А.О., Захарченко Е.А. и др. Химическое окисление и характеристика углеродных нанотрубок различного типа с целью повышения эффективности концентрирования РЗЭ для их последующего определения в геологических образцах// Журн. аналит. химии. 2023. Т.78, № 5. С. 405-419.

Аналитические сигналы в рентгенофлуоресцентном анализе

Калинин Б.Д.

г. Санкт-Петербург

kalinin_boris@mail.ru

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) для определения количественного содержания элементов использует флуоресцентное излучение атомов составляющих исследуемое вещество. Существуют проблемы при реализации РФА, которые ограничивают применение метода.

Рассеяние первичного излучения (когерентное и некогерентное) является одной из причин возникновения фона, что ограничивает аналитические характеристики спектрометра. Возможности РФА ограничены при определении элементов с малым атомным номером в связи с малой интенсивностью аналитических линий и незначительной глубиной выхода флуоресценции; невозможно также проводить определение элементов, у которых не существуют рентгеновские характеристические спектры (водород, гелий). При наличии в анализируемом образце кристаллических соединений могут возникать дифракционные пики как отражение характеристических линий анода рентгеновской трубки от упорядоченных кристаллических структур; эти пики затрудняют расшифровку спектров и идентификацию состава и могут накладываться на аналитические линии определяемых элементов. Наличие в анализируемом материале элемента с разной валентностью приводит к сдвигу спектральных линий, что затрудняет проводить точные определения аналита. Эти эффекты: рассеянное излучение, дифракционные пики и сдвиг спектральных линий в рамках рентгенофлуоресцентного метода анализа в большинстве случаев являются неустранимыми помехами.

Однако, поскольку эти факторы обусловлены вполне определёнными физическими причинами, в ряде случаев можно получить дополнительную аналитическую информацию. Для этого на рентгенофлуоресцентном спектрометре необходимо дополнительно измерять кроме рентгеновской флуоресценции рассеянное излучение, отражённое излучение от упорядоченных структур и форму спектральных линий.

Существенно отличающаяся зависимость интенсивностей когерентно и некогерентно рассеянного излучения от атомного номера, особенно выраженная для элементов начала периодической системы элементов, предоставляет возможность определять матричные элементы в органических соединениях (водород, углерод, азот, кислород) и проводить идентификацию органических соединений. Измерения проводят в области коротких и средних длин волн рентгеновского спектра, что обеспечивает достаточные скорости счёта измеряемых линий.

Измерение отражённых от упорядоченных структур анализируемого образца линий первичного спектра рентгеновской трубки в области средних длин волн позволило определять содержание углерода в сталях при глубине выхода излучения, характерной для элементов середины периодической системы элементов.

Прецизионные измерения формы спектральных линий позволяют определять величину химического сдвига спектральных линий элемента, проводить вещественный анализ и проводить оценку соотношения содержания элемента в разных валентных состояниях в анализируемом образце.

Флуоресценция, рассеянное излучение и форма линии – аналитические сигналы для количественного, вещественного анализов и идентификации материала в рентгенофлуоресцентном анализе

Калинин Б.Д.

г. Санкт-Петербург

kalinin_boris@mail.ru

В рентгеновском спектрометре первичное излучение рентгеновской трубки взаимодействует с электронной оболочкой атома. При взаимодействии с внутренними оболочками *K*, *L*, *M* возникает флуоресцентное излучение, регистрируемое детектором рентгеновского спектрометра. Кроме флуоресцентного излучения при взаимодействии с электронами атома возникает рассеянное излучение – когерентное и некогерентное, которое тоже регистрируется детектором рентгеновского спектрометра. Положение пиков флуоресцентных линий в зависимости от валентного состояния элемента изменяется и это тоже можно зарегистрировать при обработке спектра измеряемых аналитических рентгеновских линий.

Регистрируемое флуоресцентное излучение позволяет проводить на рентгеновском спектрометре качественный и количественный анализ измеряемых проб. Основными способами количественного анализа, позволяющими учитывать межэлементные влияния элементов, являются способы фундаментальных параметров, множественной регрессии, теоретических поправок и способ стандарта-фона.

Возникающее в результате взаимодействия первичного излучения рентгеновской трубки с электронной оболочкой атомов анализируемого образца рассеянное излучение является основной причиной возникновения фона, интенсивность которого зависит от эффективного атомного номера измеряемой пробы. Для элементов начала периодической системы интенсивность рассеянного излучения существенно зависит от атомного номера входящих в образец элементов, что предоставляет возможность количественного определения матричных элементов в органических соединениях. Измерение отражённых от упорядоченных структур анализируемого образца линий первичного спектра рентгеновской трубки позволяет количественно определять содержания элементов, не входящих в диапазон определяемых элементов применяемого рентгеновского спектрометра.

Для формы спектральной аналитической линии элемента, находящегося в разных валентных состояниях, наблюдаются существенные отличия в двух точках спектра: в точке максимума спектра и в точке перегиба спектра. Прецизионные измерения формы аналитических спектральных линий, интенсивностей в положениях максимума спектра и в положении перегиба спектральной линии позволяют определить величину химического сдвига спектральной линии по отношению к элементу, находящемуся в нейтральном состоянии, что позволяет определять валентное состояние элемента. Этот способ предоставляет возможность проводить оценку соотношения содержания элемента в разных валентных состояниях в анализируемом образце.

Преимущества градуировки по отношениям концентраций при анализе геологических и технических материалов методом АЭС-ИСП

Каримова Т.А.¹, Бухбиндер Г.Л.², Качин С.В.¹

¹Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

²ООО «Сибирские Аналитические Системы», г. Красноярск

malaeva.tatyana@bk.ru

Применение градуировки по отношениям концентраций позволяет существенно повысить точность метода АЭС-ИСП при анализе металлов и сплавов, геологических и технических материалов. Такой вариант градуировки можно использовать всегда, когда удастся связать все компоненты, присутствующие в образце уравнением:

$$C_{осн} + C_1 + C_2 + \dots + C_n = 100\% \quad (1)$$

где – $C_{осн}$ – матричный компонент образца, C_1, C_2, \dots, C_n – остальные компоненты, присутствующие в образце.

Градуировка по отношениям концентраций позволяет получить результаты анализа с минимальной погрешностью, на уровне 0,1% отн., в отдельных случаях она находится на уровне 0,003% отн. Сравнение градуировочных зависимостей, построенных обычным способом, способом с добавлением внутреннего стандарта и способом по отношениям концентраций показало значительное, в 3-4 раза, улучшение метрологических характеристик градуировки по отношениям концентраций.

Улучшение метрологических характеристик метода АЭС-ИСП при анализе металлов, геологических и технических материалов с использованием градуировки по отношениям концентраций мы связываем со следующими факторами:

1. Из общей погрешности анализа исключается погрешность взвешивания образца на аналитических весах и погрешность доведения раствора до конечного объема, отсутствует дозирование аликвотной части раствора внутреннего стандарта и связанная с этим погрешность.

2. Интенсивности линий внутреннего стандарта – элемента основы – имеют высокие значения и не подвержены спектральным наложениям от других элементов;

3. Отношения интенсивностей линий измеряются точнее, чем абсолютные значения интенсивностей.

4. Градуировочные зависимости создают n -мерное пространство и n -мерную прослеживаемость

Переход из одномерного пространства в n -мерное нуждается в создании теории оценки погрешности или расширенной неопределенности в n -мерном пространстве. Некоторые особенности этого пространства видны уже сегодня.

В n -мерном пространстве важнейшим элементом прослеживаемости становится сумма содержаний аттестованных и не аттестованных компонентов, которая не может превышать 100%. Именно это не позволит сумме аттестованных массовых долей определяемых компонентов и их положительных расширенных неопределенностей прийти к заведомо ошибочным результатам.

Должна быть получена информация обо всех компонентах образца, даже если не все они востребованы.

В одномерном пространстве соблюдается правило: чем больше массовая доля определяемого компонента, тем больше абсолютная ошибка определения. В n -мерном пространстве, начиная с определенных значений массовой доли, возникает обратная ситуация: чем больше массовая доля, тем меньше абсолютная ошибка определения.

Применение спектроскопических методов для анализа объектов культурного наследия

Киселева Д.В.^{1,2}, Шагалов Е.С.³, Окунева Т.Г.¹, Солошенко Н.Г.¹, Панкрушина Е.А.¹, Рянская А.Д.¹, Хорькова А.Н.^{1,2}, Данилов Д.А.²

¹*Институт геологии и геохимии имени ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург*

²*Уральский Федеральный университет имени первого Президента России*

Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

³*Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург*

kiseleva@igg.uran.ru

В последнее время в археологических исследованиях все чаще реализуется междисциплинарный подход, характеризующийся применением аналитических спектроскопических методов к изучению артефактов, скелетных остатков и других объектов материальной культуры.

В докладе будут рассмотрены результаты исследований ряда археологических артефактов – растительного и шерстяного текстиля, металла (бронзы и меди), скелетных тканей человека, пигментов наскальной живописи и татуировок, керамических изделий, органических пищевых остатков, курительных смесей, выполненных в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН.

Круг использованных аналитических методов включает многоколлекторную и квадрупольную масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой для определения микроэлементного и изотопного (стронций, свинец) состава образцов; рамановскую микроспектроскопию и сканирующую электронную микроскопию с ЭДС для идентификации минерального состава микропрепаратов пигментов наскальной живописи; газовую хроматографию с масс-спектрометрическим детектированием для идентификации органических веществ (в том числе жирных кислот), входящих в состав органических остатков жирового нагара на стенках керамических изделий, курительных смесей, а также связующих доисторических красителей.

Отдельное внимание будет уделено определению изотопного состава биодоступного стронция и построению карт распределения отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, или изоскейп (isoscapes, iso – isotope, scape - landscape), представляющих собой линии/области с известными изотопными отношениями биодоступного стронция, позволяющих оценить мобильность древних популяций и идентифицировать местных/неместных индивидов.

В результате применения комплекса спектроскопических методов значительно расширилась источниковая основа изучения поселений, погребальных комплексов и отдельных объектов материальной культуры, получены новые данные относительно природной среды, климата и хозяйства древнего человека, проведены реконструкции «биографии» отдельных предметов и комплексов.

Работа поддержана грантом РФФИ № 22-18-00593.

Комплексная оценка содержания микропримесей в кремнии высокой чистоты на примере высокочистого кварца ЮТА

Киселева Д.В.^{1,2}, Фокина А.К.², Игошева В.С.^{1,2}

¹Уральский Федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

²Институт геологии и геохимии имени ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург
igosheva.v.s@ya.ru

«Солнечный кремний» ($\omega(\text{Si}) > 99.99\%$) используется для производства фотоэлектрических преобразователей (солнечных батарей). К его чистоте предъявляются особые требования [1], поскольку при повышенном содержании примесей переходных металлов снижается КПД батареи. Для получения продукта необходимого качества важно контролировать содержание микропримесей. Например, основным источником бора и фосфора в кремнии является углерод, используемый при карботермическом восстановлении кварца.

В ЮТА-standard (пр-во «Юнимин», США) показатели микропримесей регламентированы для широкого спектра элементов, что позволяет разрабатывать методику определения большинства примесных компонентов для последующего определения их в «солнечном кремнии».

Целью нашего исследования является оптимизация параметров определения двадцати семи примесных элементов в высокочистом кремнии, пригодном для солнечной энергетики, с использованием стандарта ЮТА.

Материалы и методы. Для определения ряда элементов (Na, Mg, Al, K, Ca, Fe, P) был использован атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (Optima 8000 фирмы Perkin Elmer). Предварительная подготовка пробы к анализу заключалась в многократной отгонке матричного кремния в виде тетрафторида при обработке 1000 мг стандарта ЮТА смесью $5 \text{ см}^3 \text{ HF}_{(\text{конц})}$ и $0.1 \text{ см}^3 \text{ HNO}_{3(\text{конц})}$. Полученный сухой остаток был растворен в $0.5 \text{ см}^3 \text{ HNO}_{3(\text{конц})}$ и переведен в мерную колбу объемом 15 см^3 .

В случае определения остальных элементов (Li, Be, B, Cr, Ga, Ge, As, Y, Zr, Nb, Mo, Cs, Ba, Ta, Hf, W, Pb, Bi, Th, U) был использован масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (NexION 300S фирмы Perkin Elmer). Для предотвращения потерь бора в виде трифторида к 500 мг стандарта ЮТА был добавлен маннит (марки ОСЧ) массой 100 мг. Далее подготовка была аналогична предыдущей (для метода ИСП-АЭС). В качестве внутреннего стандарта был использован индий (10 ppb). Отметим, что из-за низкого содержания примесей их концентрации были на уровне единиц и долей ppb, что позволяло исключить депрессию ионов, а также засаливание отверстий конусов масс-спектрометра.

Результаты и выводы. При достаточно несложном методе пробоподготовки были удовлетворительно определены 27 элементов-примесей в ЮТА-standard. Результаты исследования полезны для экспрессного и точного контроля микропримесей в реальных образцах «солнечного кремния».

Библиографические ссылки

1. Нашельский А.Я., Пульнер Э.О. Современное состояние технологии кремния для солнечной энергии // Высокочистые вещества. 1996. № 1. С. 102-111

Подготовка проб для рентгенофлуоресцентного анализа высококремнистого сырья

Козлов А.С., Куминова Я.В., Филочкина В.А., Филиппов М.Н.

В настоящее время в качестве сырья для производства алюминия рассматривают различные высококремнистые источники: каолиновые глины, низкосортные бокситы, вмещающие аргиллитовые породы, минералы силлиманитовой группы, нефелины и давсониты, которые характеризуются достаточно высоким содержанием целевого компонента - Al_2O_3 .

Для обеспечения входного контроля в производственных масштабах наиболее перспективными являются экспрессные методы анализа. Рентгенофлуоресцентный анализ, хорошо зарекомендовавший себя при анализе геологических объектов, является экспрессным и обеспечивает получение точных и достоверных результатов. При этом важно подобрать условия подготовки пробы и получения аналитического сигнала, опираясь на специфику исследуемых образцов.

Все перечисленные сырьевые источники являются многокомпонентными объектами, обладающими пространственной неоднородностью по химическому составу. Это является одной из основных причин, снижающих правильность результатов рентгенофлуоресцентного анализа, поскольку при истирании образца в процессе подготовки к проведению анализа крупные и мягкие частицы могут обволакивать мелкие и твердые частицы, что влияет на интенсивность аналитического сигнала. Данный процесс является неустойчивым, и зависит не только от разной твердости минералов, входящих в состав образца, но и от влажности и присутствия других фаз. Для учета влияния пространственной неоднородности в работе проведено морфологическое исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии. Построен эксперимент по исследованию влияния размера частиц образца на интенсивность *K α* -линий определяемых элементов. Выбрано время истирания образцов, обеспечивающее повторяемость аналитического сигнала рентгеновской флуоресценции.

Развитие МС/АЭС-ИСП анализа образцов различного типа для получения данных нового качества о химическом составе

Колотов В.П.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва
kolotov@geokhi.ru

Анализ с использованием комбинации методов МС/АЭС-ИСП уже стал рутинной практикой элементного анализа образцов различной природы. Распространенным подходом, обеспечивающим получение потенциально прецизионных результатов валового анализа является соответствующая задачам исследования пробоподготовка, включающая минерализацию пробы и, при необходимости концентрирование аналитов, проведение операций разделения и т.п. Именно этапы пробоподготовки являются критически важными для получения результатов качественно нового уровня, отличающихся высокой правильностью и точностью, низким пределом обнаружения, корректно оцененной неопределенностью измерений. Отражением спроса на эту тему является то, что с 2022 года в издательстве Elsevier начал выходить новый OpenAccess журнал «Advances in Sample Preparation», где в первом номере опубликован обширный обзор по пробоподготовке при анализе геологических образцов [1].

В нашей лаборатории практикуется весь спектр средств минерализации проб различного типа, прежде всего геологических образцов. Это и оригинальная открытая система разложения [2], пробоподготовка в автоклавах и микроволновой системе, сплавление с бифторидом аммония, спекание/сплавление (в том числе в атмосфере инертного газа) с пероксидом натрия/тетраборатами/карбонатами. В сравнительном ключе в докладе будет представлено место/иерархия различных подходов, выбор которых часто опирается на информацию о концентрации основных элементов (РФА), минеральном составе пробы (рентгенофазовый анализ) и, конечно, опыт.

Важной задачей геохимического анализа является определение сверхнизких концентраций редкоземельных элементов (РЗЭ) в ультраосновных породах, а также элементов платиновой группы в геологических образцах различного типа (разные породы, руды, черные сланцы). В частности, показано, что РЗЭ весьма селективно могут быть сконцентрированы на различных углеродных нано материалах (УНТ) [3]. Привлекательность использования УНТ состоит в том, что измерение РЗЭ можно проводить после растворения сорбента. Холостой опыт по РЗЭ очень низкий, несмотря на присутствие элементов-катализаторов, используемых при синтезе УНТ. Использование концентрирования обеспечивает снижение предела обнаружения РЗЭ существенно более, чем на порядок. Обнаружен эффект концентрационно-зависимого распределения РЗЭ между анализируемым раствором и УНТ в присутствии матричных элементов. Предложено использовать метод изотопного разбавления для определения трех РЗЭ (Nd, Dy и Yb) и оригинальный интерполяционный алгоритм введения поправок на выход других РЗЭ. Исследована эффективность применения ряда селективных реагентов, иммобилизованных на УНТ, включая и ковалентно связанные.

Для микроволнового разложения биологических образцов (биопроб) малой массы (10-30 мг) с использованием минимально возможных количеств кислот предложена конструкция вкладышей в стандартный автоклав и концепция разложения в общем объеме (общей атмосфере). Производительность пробоподготовки возрастает в три раза при достижении низких пределов обнаружения [4]. Проведен статистически значимый анализ около сотни образцов жировой ткани молочной железы (норма/патология) для задач диагностики. Для этого массив обширных данных (включая неопределенность определения элементов при анализе единичного образца) подвергнут математическому анализу на предмет выявления множеств, обеспечивающих диагностическое заключение с заданной достоверностью.

С использованием статистических методов на основе СУБД разработана программа оценки накопления погрешности на всех этапах процедуры измерения. Итогом работы программы является многомерная модель результатов анализа, которая обеспечивает достоверность и гибкость при проведении их интерпретации [5].

Библиографические ссылки

1. Balaram V., Subramanyam K.S.V.. Sample preparation for geochemical analysis: Strategies and significance. *Advances in Sample Preparation*, 2022, V.1, 1-18.
2. Колотов В.П., Жилкина А.В., Широкова В.И., Догадкин Н.Н., Громьяк И.Н., Догадкин Д.Н., Зыбинский А.М., Тюрин Д.А. Новый подход к минерализации образцов в открытой системе для анализа геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с улучшенными метрологическими характеристиками. *Журнал аналитической химии*. 2020, Т.75, № 5, 394–407.
3. Огнев В. Е., Хлуднева А. О., Захарченко Е. А., Жилкина А. В., Догадкин Д. Н., Казин В. И., Тюрин Д. А., Громьяк И. Н., Колотов В. П. «Химическое окисление и характеристика углеродных нанотрубок различного типа с целью повышения эффективности концентрирования РЗЭ для их последующего определения в геологических образцах» // *Журнал аналитической химии*. 2023. Т.78. № 5.
4. Колотов В.П., Догадкин Д.Н., Зайчик В.Е., Широкова В.И., Догадкин Н.Н. Анализ биологических образцов малой массы методом МС-ИСП с использованием кислотного микроволнового разложения нескольких образцов в общей атмосфере стандартного автоклава // *Журнал аналитической химии*, 2023. Т.78. № 3.
5. Kolotov V.P., Zhilkina A.V., Khludneva A.O. "iPlasmaProQuad: A Computer System Based on a Relational DBMS for Processing and Monitoring the Results of Routine Analysis by the ICP-MS Method". // in book "Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, and Planetary Sciences", Springer, 2023, pp. 555-562 (<https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-031-09883-3>).

Влияние O₂ и Ar на параметры азотной микроволновой плазмы оптического спектрометра "Гранд-СВЧ"

Комин О.В., Пелипасов О.В.

ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Институт автоматики и электрометрии СО РАН
pelipasov@gmail.com

В последнее десятилетие после выхода серийных атомно-эмиссионных спектрометров с азотной микроволновой плазмой (Гранд-СВЧ, Agilent MP-AES 4210, МІСАР) существенно расширилась область и география их использования. Для поддержания плазмы в таких приборах используется, как правило, азот воздуха, получаемый генератором азота, а для поджига – аргон из баллона. Целью данной работы является исследование влияния содержания кислорода и аргона в плазмообразующем газе азоте на параметры азотной микроволновой плазмы в спектрометре «Гранд-СВЧ».

Для определения влияния дополнительных газов на параметры плазмы, газы смешивали с азотом и вводили одновременно во все три потока горелки, сохраняя при этом общий расход каждого потока.

Добавление кислорода до 80% снижает температуру (с 5000 до 4300 К) и концентрацию электронов плазмы (с $7 \cdot 10^{13}$ до $4 \cdot 10^{12}$ см⁻³), что, вероятно, вызвано с более высоким напряжением пробоя O₂ по сравнению с N₂ и процессами прилипания электронов к атомам и молекулам, обладающим сродством к электрону (в тройных столкновениях, диссоциативная):



Одним из основных каналов возбуждения (помимо прямого электронного удара) анализируемого вещества в плазме является возбуждение через метастабильные уровни (эффект Пеннинга).



Энергия метастабильных уровней O₂ (2 и 4,2 эВ), ниже N₂ (6,2 и 8,5 эВ). При добавлении кислорода в плазме наблюдается сдвиг атомно-ионного равновесия в сторону образования низкоэнергетических атомов. Увеличение концентрации кислорода в плазмообразующем газе выше 80 % приводило к гашению плазмы из-за критического снижения концентрации электронов и низкой напряженности электрического поля в резонаторе, недостаточного для поддержания самостоятельного разряда в кислороде. В совокупности изменение параметров плазмы и канала возбуждения снизили интенсивности атомных спектральных линий до 80%, в зависимости от суммарной энергии возбуждения линии, а интенсивности ионных линий – на два порядка.

Добавление аргона во внешний (до 70%, при увеличении наблюдается расширение плазмы и разрушение горелки) или промежуточный поток (до 100%) повышает температуру и концентрацию электронов плазмы, поскольку напряжение пробоя аргона ниже азота. Наличие у аргона метастабильных уровней с более высокой энергией (11,6 эВ по сравнению с азотом) сдвигает атомно-ионное равновесие в сторону образования высокоэнергетических ионов. В результате указанных процессов, интенсивности атомных спектральных линий снижаются до 30%, а интенсивности ионных линий вырастают в 1.5 раза. Добавление аргона в поток распылителя (до 100%) способствует также более эффективному возбуждению анализируемого вещества из-за отсутствия затрат энергии на диссоциацию газа, поскольку аргон является одноатомным газом в отличие от азота.

Развитие подхода прямого определения примесей в объектах со сложной матрицей (морская вода, высокочистые металлы) методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии

*Копейко Е.С., Бурьлин М.Ю., Костюченко Е.С.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
koreikoelena@yandex.ru*

Прямое определение примесей методом ЭТААС на уровне 10^{-6} % и ниже в объектах с высоким содержанием неорганической матрицы сопровождается рядом трудностей, связанных с неполным удалением основы на стадии предварительной термической обработки. Такой эффект негативно сказывается на чувствительности атомно-абсорбционных определений с электротермической атомизацией и, как правило, требует применения для градуировки метода добавок.

В работе рассмотрены существующие на сегодняшний день подходы устранения мешающих влияний больших масс матрицы (химическая модификация, применение внешних конденсаторов паров и т.п.). Предложена разработка и использование в аналитической практике температурных программ работы графитовой печи, которые предусматривают различные температурные условия стадий пиролиза и атомизации, а также скорости внутреннего потока защитного газа (стадия атомизации) для измерения абсорбции при дозировании стандартных растворов и растворов проб. Критерием оптимизации условий выбрано равенство чувствительности атомно-абсорбционных измерений для стандартных растворов и анализируемых проб. Градуировочную зависимость при этом предполагается строить по результатам измерений стандартных растворов без добавки матричных компонентов.

Предложенный подход апробирован на примере определения Ni и Cr в морской воде и Ag и Cd в высокочистых меди и никеле и сплавах на их основе методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого и низкого разрешения.

Исследования проводились в рамках выполнения проекта Российского научного фонда № 23-23-00019 с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой анализ люминофоров на основе оксида и оксисульфида иттрия с предварительным микроволновым разложением

Короткова Н.А., Петрова К.В., Барановская В.Б., Архипенко А.А.

Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской Академии Наук (ИОНХ РАН), г. Москва

natalya.korotkova.95@mail.ru

Одним из актуальных направлений в современном материаловедении является разработка и производство люминофоров различного типа. Среди широкого круга люминофоров на основе редкоземельных металлов (РЗМ), оксид иттрия, легированный РЗМ, является одними из перспективных материалов вследствие его применения в медицинском оборудовании и фармацевтических препаратах, например, для фотодинамической терапии. При разработке этих материалов необходим аналитический контроль на всех стадиях синтеза, включая анализ исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов. Аналитическая задача направлена на определение как основных (Y, РЗМ), так и примесных элементов, диапазон содержания которых варьируется в пределах $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ % масс. Для этих целей перспективным методом является атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). При АЭС-ИСП определении примесных элементов важное значение имеет уровень фона. Вклад в фоновый сигнал, помимо матрицы анализируемого соединения и рабочих параметров спектрометра, вносят используемые при пробоподготовке реактивы. Использование микроволновой системы за счет более агрессивного термического воздействия и более высокого давления, чем в открытой системе, обеспечивает высокую степень перехода элементов в раствор с использованием меньшего количества кислот. Исходя из этого, минимизация количества используемых реактивов – один из способов борьбы с фоновыми спектральными помехами и, как следствие, один из способов снижения границ определяемых содержаний, а также повышения точности определения целевых аналитов.

В ходе представленного исследования была разработана одноэтапная процедура разложения образцов люминофоров на основе оксида и оксисульфида иттрия. Изучено влияние концентрации и соотношения кислот на степень извлечения основных компонентов, а также температуры и времени выдержки. Для количественного определения основных и примесных элементов разработана методика прямого определения целевых аналитов. Выявлено и исследовано влияние матричных компонентов на определяемые элементы. С целью минимизации матричного эффекта изучено влияние рабочих параметров АЭС-ИСП (мощности и скорости распылительного потока для АЭС-ИСП) с использованием двух режимов наблюдения плазмы (аксиального и радиального). Точность методики подтверждена с помощью метода введено-найдено и анализа стандартных образцов.

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00180-П).

Определения фтора в горных породах рентгенофлуоресцентным методом

Кузьмина Т.Г., Ромашова Т.В., Тронева М.А., Хохлова И.В.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва

kuzminatg@inbox.ru

В горных породах основными минералами-концентраторами фтора являются, в основном, апатиты, амфиболы, слюды, флюориты, сфены, виллиомиты, в которых фтор находится в соединениях с Ca, Mg, Na. Так как выход рентгеновской флуоресценции фтора зависит от элемента, с которым он химически связан, на прессованных таблетках получены три варианта градуировочных зависимостей для фтора, входящего в состав соединений CaF_2 , MgF_2 и NaF. Использовали смеси с гранитом, базальтом и известняком. Пробы для анализа готовили прессованием материала массой 300 мг в таблетки диаметром 20 мм (связующее – полистирол, соотношение 5:1). При выборе наиболее адекватного варианта программы для определения фтора в партии образцов из прессованных таблеток предложено опираться на результаты выборочного анализа нескольких проб с использованием способа сплавления (1:12). Процедуру проводили в графитовых тиглях. Полученный королек после охлаждения растирали в мельнице и прессовали в таблетку диаметром 3 см. Все градуировочные зависимости получены с использованием способа эмпирической α -коррекции (табл.1).

Таблица 1. Параметры градуировок

Способ подготовки пробы		Диапазон содержаний F, %	Погрешность градуировки, s, %	$C_{мин}, \%$	$C_{н}, \%$
Сплавление + прессование		0.1-10	0.13	0.07	0.2
Прессование	Ca-форма	0.1-12.4	0.11	0.02	0.06
	Mg-форма	0.2-11	0.12	0.02	0.06
	Na-форма	0.05-11.3	0.10	0.02	0.06

Предлагаемый подход применили для определения фтора в амфиболитах и стандартных образцов (СО) руд. В амфиболитах концентратором фтора является минерал амфибол. По результатам анализа сплавленных проб установлено, что для прессованных таблеток должен быть использован 3-вариант градуировки (Na форма). В СО минералом-концентратором фтора является флюорит (CaF_2). Использован 1-й вариант градуировки (табл.2).

Таблица 2. Результаты анализа амфиболитов и СО руд

Пробы	Сплавленные пробы, F, %	Прессованные пробы, F, %	Паспортные значения, F, %
Амфиболит 1	0.65±0.03	0.53±0.02	
Амфиболит 2	0.75±0.04	0.62±0.03	
ГСО-150-73	3.8±0.1	3.8±0.1	3.92
ГСО-324-73	6.5±0.2	6.9±0.3	6.7
ГСО-575-74	1.2±0.1	1.4±0.1	1.33

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности предлагаемого подхода к определению в горных породах такого сложного для РФА элемента, как фтор.

Использование комбинированного способа пробоподготовки при проведении РФА геологических проб

Кузьмина Т.Г., Ромашова Т.В., Тронева М.А., Хохлова И.В.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва

kuzminatg@inbox.ru

Сплавление пробы с флюсом и использование стеклообразных дисков является в ряде случаев оптимальным способом пробоподготовки в РФА. Однако не все лаборатории располагают необходимым для этого оборудованием: золото-платиновыми тиглями и изложницами. Нами опробован более простой вариант, включающий в себя комбинацию сплавления и прессования пробы. На первом этапе прокаленную пробу весом 0.15г сплавливали с флюсом в соотношении 1:12. Использовали смесь метабората и тетрабората лития. Сплавление проводили на вогнутой графитовой подложке при температуре 1050°C в течение 12 мин. Затем королек переливали на другую графитовую подложку, которая была плоской и холодной. После остывания королек легко отделялся от подложки. Его промывали этанолом (чтобы убрать графитовую пыль) и измельчали в дисковой вибрационной мельнице НК40 в течение 1 мин, что позволяет получить размер частиц менее 50 мкм. 1.5г. растертого порошка прессовали в таблетку диаметром 3 см. Таблетки получаются достаточно прочные даже без использования связующего вещества. Чтобы уменьшить влияние эффекта обволакивания, пробы перед прессованием можно также промыть этанолом, перемешивая стеклянной палочкой. Суммарная погрешность пробоподготовки и измерения интенсивности ($v_{пол}$) не превосходит допустимую ($v_{доп.}$) по III категории классификации (ГОСТ 41-08-205-99). Для расчетов использованы образцы гранитов и базальтов.

Таблица 1. Случайные погрешности анализа

Оксид	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
гранит									
диап-н, %	60-69.9	0.5-0.99	10-19.9	5-9.9	0.05-0.099	2-4.9	2.6-4.9	2-4.9	2-4.9
$v_{пол}, \%$	0.78	0.4	0.7	1.1	1.3	0.9	0.4	0.9	0.2
$v_{доп}, \%$	0.7	9.0	3.5	4.3	17	6.5	6.8	8	8
базальт									
диап-н, %	40-49.9	0.2-0.49	5-9.9	5-9.9	0.2-0.49	0.2-0.49	0.5-9.9	0.5-0.99	2-4.9
$v_{пол}, \%$	0.9	1.1	0.9	1.1	0.85	1.0	0.7	1.2	0.6
$v_{доп}, \%$	1.0	11	5.4	4.3	8.0	16	5.0	12	8

Градуировки для макроэлементов получены с использованием 40 стандартных образцов (СО) геологических проб. В табл. 2 представлены параметры градуировочных графиков: погрешность градуировок (s) и диапазоны содержания оксидов.

Таблица 2. Параметры градуировок

Оксид	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
диапазон, %	2-90	0.02-7	0.3-28	0.5-26	0.01-20	0.3-45	0.05-40	0.1-8.5	0.02-10
s, %	0.52	0.046	0.3	0.15	0.08	0.16	0.21	0.12	0.08

Результаты анализа СО, не участвовавших в градуировке, с использованием данного подхода показали хорошую сходимость результатов. Работа выполнена на рентгеновском спектроанализаторе AXIOS Advanced (PANalytical).

Разработка способов количественного элементного анализа малых образцов палеолитических железосодержащих пигментов (охры) методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии

Лаврова В.Д., Статкус М.А., Абдрашитова И.В., Петрова М.А., Зверева А.М., Филатова Д.Г.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва

lavrova.vladislawa@gmail.com

Одними из самых древних и массовых археологических материалов во всём мире являются минеральные пигменты, игравшие значимую роль в культуре и быте людей начиная с палеолита и заканчивая эпохой Возрождения. Наиболее распространены во все времена были железосодержащие пигменты, известные современному человеку под собирательным названием «охра».

Археологи находят «охру» в разных видах и формах, но вне зависимости от этого её необходимо исследовать недеструктивными методами для установления элементного состава, который может указать на происхождение материала, вероятные способы его обработки, а также на постдепозиционные изменения объекта. Наибольшую трудность с точки зрения аналитической химии представляет химический анализ «охры» в виде небольших (от 1 мг и до 200–300 мг) фрагментов с неровной поверхностью: на сегодняшний день не разработаны единые методические указания для исследования таких объектов.

Анализ таких объектов возможен при помощи методов рентгенофлуоресцентной спектроскопии, которые нередко используют для качественного или полуколичественного анализа объектов культурного наследия. Целью нашей работы является разработка подходов к анализу небольших фрагментов охры с помощью современных вариантов рентгенофлуоресцентного анализа: микроРФА и РФА ПВО.

В работе была установлена возможность количественного определения макрокомпонентов, наиболее часто присутствующих в составе реальных образцов охры, с использованием градуировочной зависимости или метода фундаментальных параметров. Изучена возможность применения микроРФА для установления состава фрагментов охры с неровной поверхностью.

Предложен способ анализа образцов археологической охры с использованием РФА ПВО с приготовлением суспензий: показана возможность установления концентраций как макро-, так и микрокомпонентов. Предложенные способы применены для изучения реального археологического материала, предоставленного археологами.

Работа поддержана грантом РФФИ №23-28-00468.

Экстракция редкоземельных элементов в двухфазной водной системе на основе бромида тетрабутиламмония и роданида калия с последующим определением методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Лебедева Л.М., Смирнова С.В.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва
lebedevanqi@gmail.com*

Сведения о содержании редкоземельных элементов (РЗЭ) в водах естественного и антропогенного происхождения часто необходимы для решения задач экологического мониторинга, геологии и океанографии, а также наукоемких производств, связанных с использованием РЗЭ. При этом прямое определение РЗЭ в водах со сложным матричным составом – с высокими содержаниями солей и/или кислот – крайне затруднительно даже при использовании такого высокочувствительного метода, как масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Для устранения влияния компонентов матрицы и повышения чувствительности определения при анализе РЗЭ-содержащих объектов проводят предварительную пробоподготовку. Перспективным способом пробоподготовки является жидкость-жидкостная экстракция (ЖЖЭ) с использованием двухфазных водных систем (ДФВС) на основе недорогих, доступных и безопасных компонентов – органических ионов и солей. Несмотря на то, что компоненты ДФВС, как правило, растворимы в воде, при определенных условиях (введение солей, изменение рН, температуры и т.д.) происходит расслаивание их растворов на две фазы. Высокое содержание воды в обеих фазах, способность к ионному обмену, легкость получения, возможность безреагентной экстракции и концентрирования являются достоинствами ДФВС на основе солей четвертичного аммония [1]. Возможность получения ДФВС *in situ* в процессе экстракции позволяет повысить скорость и эффективность массопереноса.

В данной работе двухфазная водная система (ДФВС), образующаяся при смешении растворов бромида тетрабутиламмония (ТВАВ) и роданида калия, применена для групповой экстракции РЗЭ. Ионы РЗЭ (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Yb) количественно экстрагируются в отсутствие дополнительных комплексообразующих реагентов и высаливателя при рН>5, время достижения экстракционного равновесия не превышает 10 мин. Соотношение объемов водной и органической фаз обеспечивает двадцатикратное концентрирование РЗЭ. Реализовано сочетание групповой экстракции РЗЭ в ДФВС с определением методом ИСП-МС после отделения экстракта на фильтре из нетканого полипропилена и реэкстракции 0,05 М раствором азотной кислоты. Сочетание экстракции в системе ТВАВ – KSCN – H₂O с определением методом ИСП-МС позволяет снизить пределы обнаружения для ряда РЗЭ в морских водах или других объектах с высоким солевым содержанием в 1,5-25 раз по сравнению с пределами обнаружения РЗЭ в 0,05 М азотной кислоте. Предложенная методика применена для определения РЗЭ в образцах реальной морской воды.

Библиографические ссылки

1. Smirnova S.V., Ilin D.V., Pletnev I.V. Extraction and icp-oes determination of heavy metals using tetrabutylammonium bromide aqueous biphasic system and oleophilic collector // Talanta, 2020. V.221(1):121485.

Разработка методик послойного анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда

Лепилина М.Ю.¹, Якубенко Е.В.¹, Ермолаева Т.Н.²

¹ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», г. Липецк

²Липецкий государственный технический университет, г. Липецк

lepilina_my@nlmk.com

Технология нанесения покрытий на стальную продукцию, расширяет границы ее применения, выполняя защитные и декоративные функции. Поэтому при анализе твердых материалов важна информация о распределении элементов по глубине образца, химический состав и толщина покрытия. Атомно-эмиссионная спектроскопия тлеющего разряда (АЭС ТР) – наиболее востребованный метод послойного анализа, обладающий рядом преимуществ: экспрессность, высокая чувствительность и простота реализации. Однако в России при исследовании покрытий возможности АЭС ТР реализованы далеко не полностью, его широкое внедрение в лабораторную практику затруднено из-за узкого перечня аттестованных методик и формализованного подхода к их реализации.

Ключевыми этапами при разработке методик послойного анализа являются: пробоподготовка, подбор рабочих параметров плазмы тлеющего разряда, оценка формы дна кратера катодного травления, построение градуировочных графиков, измерение и проверка правильности результатов.

В работе использован оптический спектрометр тлеющего разряда GD Profiler-2 («HORIBA Jobin Yvon», Франция). Проводили подготовку проб стандартных образцов углеродистой стали и цинк-алюминий-магниевого (ЦАМ) сплавов для градуировки спектрометра фрезеровкой, которая позволяет получить ровную, чистую поверхность с оптимальной шероховатостью, обеспечивающую герметичность проведения анализа и равномерность травления.

Установлены рабочие параметры плазмы тлеющего разряда, позволяющие достичь плоскостности дна кратера в сочетании с оптимальным временем травления. Для этого варьировали мощность ($W = 10-90$ Вт, с шагом 10 Вт) и давление ($P = 100-950$ Па, с шагом 100 Па) аргона лампы тлеющего разряда (диаметр анода 4 мм). Комплексную оценку формы дна кратера осуществляли с применением сканирующего электронного микроскопа Mira 3 («TESCAN», Чехия) и профилометра Hommel-Elomic T8000 («HOMMEL-ELOMIC GmbH», Германия). Экспериментально установлены рабочие параметры для стального проката с ЦАМ покрытием ($P = 700$ Па, $W = 40$ Вт) и стального проката с электроизоляционным покрытием ($P = 850$ Па, $W = 50$ Вт в сочетании с импульсным режимом (частота импульсов 400 Гц)).

Показана целесообразность построения градуировочных графиков в координатах « $I(\text{Me/Fe}), V - \omega, \%$ » для элементов Mg, Al, Si, Mn, Cu, Sn, P, S, N, C, Ca, Zn, Fe с поправкой на скорость распыления. Для Zn, Fe рекомендовано осуществлять мультипликативную коррекцию по напряжению для улучшения метрологических характеристик анализа. Необходимость преобразования функции первого порядка во второй доказана для основных легирующих элементов ЦАМ сплавов – Mg и Al.

Правильность разработанных методик подтверждена сопоставлением результатов анализа, полученных альтернативными методиками (рентгенофлуоресцентный анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия с искровым типом атомизации (ГОСТ Р 54153)) и оценкой результатов измерений по критерию Стьюдента с применением стандартных образцов цинкового типа (ЦАМ9-1,5, комплект VSZ2-1-13) и углеродистых сталей (комплект SPL SST-1A - SST-4A), что свидетельствует об отсутствии систематической погрешности.

Синтез и испытания стандартных образцов состава иридия

Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Кубрина Е.Д.

*Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург*

m.a.dombrovskaia@urfu.ru

В Аналитическом испытательном центре – Российской арбитражной лаборатории по испытаниям материалов ядерной энергетики (АИЦ-РАЛ) УрФУ по заказу АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» («ЕЗ ОЦМ») выпущен и испытан набор стандартных образцов (СО) состава иридия (СОИр-23–ГСО 12075-2022/ГСО 12080-2022), предназначенный для градуировки аппаратуры в атомно-эмиссионном анализе всех марок металла в компактном и порошковом состояниях, аттестации и контроля точности методик измерений состава иридия. При изготовлении СО реализована технология, позволившая установить метрологические характеристики образцов по расчетно-экспериментальной процедуре, аналогичная реализованной ранее при выпуске ГСО 7292-97 и ГСО 10284-2013. Набор из 6-ти образцов приготовлен последовательным разбавлением образца с максимальным содержанием аттестуемых элементов матрицей и смешением с дополнительными порциями материалов, содержащих индивидуальные группы элементов. Основой СО служил порошковый иридий, изготовленный ОАО «Красцветмет». В число аттестуемых элементов в наборе включены Al, Au, Cu, Fe, Ni, Pd, Pt, Rh, Si, Ag, Ba, Mg, Os, Pb, Ru, Sn, Ti, As, Bi, Cd, Co, Cr и Zn. Примеси при синтезе объединены в группы, что позволило оптимизировать суммарную загруженность элементами образцов. Все элементы, за исключением Os, Rh, Ru и Si, введены в основу заданной крупности в виде азотнокислых или царсководочных растворов металлов или устойчивых молекулярных форм. После внесения растворов материалы подвергли термической обработке в водороде и измельчили. Седиментацией получены микроразмерные порошки оксида кремния, осмия, родия и рутения, которые ввели в материалы на стадии усреднения.

Испытания СО набора включили оценивание однородности распределения аттестуемых элементов, установление их содержания в основе, сличение с ГСО 10284-2013. При установлении однородности в пробах каждого образца определяли аттестуемые элементы масс-спектральным методом на спектрометре NexION-350 в растворе выщелачивания из навески СО, формирующей аналитический сигнал. Относительные стандартные отклонения химической неоднородности распределения аттестуемых элементов в образцах набора на уровне минимальной представительной навески (300 мг) составили от 0,72 до 2,18 %, учтены при расчете погрешности СО, не зависят от способа введения элемента. Содержание примесей в матричном материале установлено по аттестованным методикам в лаборатории «Ансертэко», Центральной аналитической лаборатории «ЕЗ ОЦМ» и лаборатории спектрального анализа АИЦ-РАЛ (Свидетельство № 253.0127/RA.RU.311866/2022). Методом ускоренного старения в ходе выдержки материалов при 200⁰ С подтверждена стабильность состава образцов в течение 370 лет, что позволило назначить срок годности экземпляра 60 лет. В ходе сличения набора СОИр-23 и ГСО 10284-2013 подтверждена их удовлетворительная согласованность и взаимозаменяемость при использовании. Прослеживаемость аттестованных значений СО к единице массы реализована использованием поверенных средств измерений, аттестованных методик измерений и испытаниями на Государственном первичном эталоне ГЭТ 176-2019 методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Новый способ количественного анализа микрокристаллов апатита методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с полным внешним отражением (TXRF)

*Мальцев А.С., Жиличева А.Н., Пашкова Г.В.
Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск
artemaltsev1@gmail.com*

Метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии с полным внешним отражением (TXRF) в последнее время широко используется в различных областях исследований, включая геологию, экологию, биологию, медицину и т. д. Стандартный способ анализа образцов с помощью TXRF состоит в том, чтобы взять 10-20 мг образца, приготовить суспензию или раствор и провести количественный анализ способом внутреннего стандарта. Однако такой способ не применим для анализа микрообъектов из-за неизвестной массы образца. В нашей работе рассмотрены возможности применения метода TXRF к микрокристаллам апатита. Предложен новый подход к количественному определению TXRF к образцам микро-размера, основанный на внешней калибровке. Создан план эксперимента, где образцы апатита были разделены по размеру микрокристаллов, с целью последующего выявления корреляций в спектральной информации. Наблюдалась хорошие корреляции между массой образца, интенсивностью матричных элементов (P и Ca) и рассеянием первичного излучения. Принимая во внимание эти факторы, была разработана схема для многоэлементного анализа микрокристаллов апатита различного размера методом TXRF. Схема включает в себя способ внешней калибровки, где в качестве калибровочного образца использовался образец порошка апатита, нормализацию спектров на P-K α или Mo-K α , а также фактор мертвого времени («dead time»), когда его значения для калибровочного и неизвестного образцов должны совпадать. Валидацию метода TXRF проводили с помощью сравнения результатов измерений с данными LA-ICP-MS при анализе апатита Durango и McClure. Разработанная методика количественного анализа микрокристаллов апатита методом TXRF является быстрой, экономичной и точной.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-77-00035, <https://rscf.ru/project/22-77-00035/>. Измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Геодинамика и геохронология» Института земной коры СО РАН.

Развитие способов пробоподготовки и ввода проб в источники возбуждения и ионизации для комбинированных методик атомно-эмиссионного и масс-спектрального анализа

Медведев Н.С., Сапрыкин А.И.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева (ИНХ СО РАН), г. Новосибирск
medvedev@niic.nsc.ru*

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) и двухструйной дуговой плазмой (АЭС-ДДП) и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) это одни из наиболее информативных методов количественного химического анализа (КХА) веществ высокой чистоты и функциональных материалов, как по набору определяемых элементов, так и по пределам их обнаружения (ПО). При этом аналитических возможностей методов АЭС-ИСП, АЭС-ДДП и МС-ИСП при их стандартной реализации не всегда достаточно для определения содержания аналитов на уровне ppb и ppt. Использование комбинированных (включающих стадию предварительного концентрирования примесей) методик КХА и способов введения проб в ИСП, повышающих эффективность использования концентратов примесей, позволяет снизить ПО аналитов на 1-2 порядка и расширить возможности методов АЭС-ИСП, АЭС-ДДП и МС-ИСП. Представлены результаты применения следующих приемов:

- Предварительное концентрирование примесей: вакуумная отгонка основы пробы, переводение основы пробы в летучую форму (реакционная отгонка) и т.д.
- Использование электротермического испарения для ввода проб и концентратов примесей в источники возбуждения и ионизации.
- Применение т.н. «метода тонкого слоя» для анализа концентратов примесей методом МС-ИСП с лазерной абляцией.

В докладе будут рассмотрены преимущества и ограничения разработанных методик КХА высокочистых германия, теллура, цинка, молибдена и других объектов.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700315-2.

Возможности и ограничения различных вариантов метода рентгенофлуоресцентного анализа при исследовании элементного состава древней керамики

Мухамедова М.М.¹, Чубаров В.М.¹, Пашикова Г.В.¹, Мальцев А.С.¹, Статкус М.А.², Ревенко А.Г.¹

¹*Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск*

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва*
m.mukhamedova2017@yandex.ru

Изучение образцов древней керамики является важным источником информации о культурной и хозяйственной жизни древних людей. Как предмет повседневного обихода, керамика служит источником информации о торговых отношениях, религиозных обычаях и общении между различными сообществами. Изучение происхождения керамики возможно посредством определения химического состава, для решения этой задачи часто используется метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

Представленный доклад посвящен применению различных вариантов метода РФА для исследования состава образцов древней керамики и глины в рамках комплексного исследования археологических материалов эпохи каменного века для исторической реконструкции хозяйственной деятельности населения Байкальской Сибири. Рассмотрены примеры использования стационарных волнодисперсионных (WDXRF) и энергодисперсионных спектрометров (EDXRF), портативных анализаторов (pXRF), спектрометров с поликапиллярной оптикой (микрорентгенофлуоресцентный анализ, μ XRF) и геометрией полного внешнего отражения (TXRF). Несмотря на то, что аналитическим сигналом во всех случаях является рентгеновская флуоресценция, перечисленные варианты метода РФА отличаются кругом определяемых элементов, способами подготовки проб к анализу и способами расчета концентраций элементов.

В совокупности с обзором литературы, наш опыт показывает, что изучение элементного состава керамики имеет свои методические особенности при использовании различных вариантов РФА. Учитывая, основные достоинства и ограничения каждого из вариантов, предложена схема анализа керамических фрагментов, включающая: количественное определение основного валового состава керамики из сплавленных с боратом лития стекол методом WDXRF; определение микроэлементного состава из спрессованных таблеток методом WDXRF, либо из суспензий методом TXRF; анализ раствора после кислотного выщелачивания методом TXRF для характеристики глинистой составляющей; сканирование среза керамики для изучения неоднородности и оценки состава глины в областях, свободных от других минеральных включений методом μ XRF; хемометрическая обработка данных для классификации образцов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-78-10084, <https://rscf.ru/project/19-78-10084/>.

Определение элементов в облученном ядерном топливе на основе хемометрической обработки спектров рентгеновской флуоресценции, индуцированной собственной активностью образцов

Панчук В.В.^{1,2}, Петров Ю.Ю.³, Кирсанов Д.О.¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, г. Санкт-Петербург

²Институт аналитического приборостроения РАН, г. Санкт-Петербург

³АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», г. Санкт-Петербург

d.kirsanov@gmail.com

Количественный анализ химического состава облученного ядерного топлива (ОЯТ) в процессе его хранения и переработки является чрезвычайно сложной аналитической задачей. Во-первых, эти образцы являются высокорadioактивными и для ограничения радиационной нагрузки на персонал они должны пройти через многоступенчатое разбавление. Во-вторых, элементный состав ОЯТ очень сложен и включает почти половину всех известных элементов в различных химических формах. В-третьих, растворы для переработки ОЯТ обычно содержат высокую концентрацию азотной кислоты. По этим причинам количество доступных аналитических инструментов для изучения элементного состава сильно ограничено. В настоящее время большинство анализов проводится с использованием методов абсорбционной/эмиссионной спектроскопии на основе индуктивно связанной плазмы (ICP-AES/OES) и масс-спектрометрии. Эти методы обеспечивают очень высокую чувствительность и селективность, и реализуются в промышленных масштабах на реальных радиохимических предприятиях. Однако они требуют сложных протоколов отбора проб и разбавления для минимизации радиационной нагрузки на персонал и обеспечения нормального функционирования приборов. Результатом этого является очень длительный аналитический процесс, который не может быть реализован в режиме on-line. Существует острая необходимость в разработке методов анализа, которые обеспечивали бы дистанционное количественное определение элементов в режиме реального времени в ОЯТ и в технологических растворах цикла его переработки. В докладе будет описан новый подход, основанный на регистрации рентгенофлуоресцентного излучения образцов ОЯТ, индуцированного радиоактивностью продуктов деления. Условия возбуждения рентгеновского излучения, очевидно, будут отличаться от образца к образцу; кроме того, результирующие спектры будут представлять собой сложную суперпозицию многочисленных сигналов от мягких гамма-излучателей и рентгеновской флуоресценции различной природы. Эти сложные спектры могут быть эффективно обработаны с помощью методов хемометрики для количественного определения отдельных элементов [1]. В докладе будет показана эффективность этого подхода для прямого анализа U, Zr и Mo в рафинате ОЯТ.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ 23-23-00108.

Библиографические ссылки

1. V. Panchuk, Y. Petrov, D. Kirsanov, *Analytica Chimica Acta* 1239 (2023) 340694

Хемометрические методы в рентгенофлуоресцентном анализе

Панчук В.В.^{1,2}, Семенов В.Г.^{1,2}, Кирсанов Д.О.¹

¹*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, г. Санкт-Петербург*

²*Институт аналитического приборостроения РАН, г. Санкт-Петербург
vitpan@mail.ru*

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) является популярным методом, широко применяемым в лабораторной практике для качественного и количественного определения элементов в самых разнообразных образцах во многих областях исследований, таких как материаловедение, геология, экологические исследования, археология и др.. Популярность метода обусловлена его преимуществами: неdestructивность, возможность одновременного определения большого числа элементов в пробах с различным агрегатным состоянием, минимальная пробоподготовка. Дальнейшее развитие метода связано с тремя основными направлениями: 1) совершенствование инструментальной базы; 2) разработка новых методик анализа; 3) применение новых методов обработки спектральных данных. Последнее направление представляется наиболее перспективным, поскольку не требует существенных материальных вложений и не приводит к увеличению трудозатрат при анализе. В последние годы в аналитической химии активно развивается направление хемометрики, посвященное применению современных методов машинного обучения для решения химических задач. Эти методы уже завоевали большую популярность в оптической спектроскопии, хроматографии, масс-спектрометрии, однако, в РФА применяются пока довольно ограниченно. Между тем, такие подходы позволяют как решать нетипичные для РФА задачи (например, определение легких элементов и физических характеристик образцов), так и увеличивать точность количественного элементного анализа (например, в объектах с сильными матричными эффектами). В докладе будут представлены основные принципы и методы хемометрической обработки данных, будут рассмотрены преимущества хемометрических методов и перспективы их использования в рентгенофлуоресцентном анализе.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФ 23-23-00108.

Библиографические ссылки

1. V. Panchuk, Y. Petrov, D. Kirsanov, *Analytica Chimica Acta* 1239 (2023) 340694

Современное состояние метода рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением

Пашкова Г.В., Ревенко А.Г.

Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск

pashkova.gv@yandex.ru

В обзорном докладе, опираясь на работы, опубликованные с начала 2000-х годов по настоящее время, рассмотрено современное состояние варианта метода рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением (РФА ПВО, TXRF).

В первой части доклада обозначены тенденции в развитии оборудования для проведения РФА ПВО. Как правило, измерение спектра рентгеновской флуоресценции проводится в воздушной среде, что ограничивает количественное определение элементов с атомным номером (Z) ≤ 12 . Опубликованы исследования по использованию вакуумной камеры для определения элементов с малым Z (F, Na, Mg). РФА ПВО не позволяет определять форму нахождения элемента в пробе, но появляются первые работы, посвященные оценке валентного состояния элементов.

Поскольку при РФА ПВО в образовании рентгеновской флуоресценции участвует очень малое количество вещества на подложке (на уровне мкг), особое внимание уделяется выбору способа подготовки проб. Можно выделить следующие основные стратегии подготовки проб: 1) без предварительной подготовки (анализ жидкостей, твердых частиц, нанесенных на подложку) либо с минимальной подготовкой проб к анализу (разбавление, центрифугирование); 2) суспензирование (анализ тонкодисперсных порошков); 3) минерализация (озоление, кислотное разложение проб); 4) методы разделения и концентрирования (экстракция, сорбция); 5) подготовка образца на подложке *in situ* (единичные минералы, клетки, микроорганизмы, волосы и волокна, наночастицы) [1].

Для расчета концентраций аналитов обычно применяют способ внутреннего стандарта с использованием чувствительностей, определенных с помощью стандартных растворов. Однако для проб, толщина которых не удовлетворяет критерию «тонкого» излучающего слоя, проявляются матричные эффекты [2]. Для устранения влияния матричных эффектов на результаты РФА ПВО строят эмпирические градуировочные графики с помощью образцов известного состава с матрицей, подобной анализируемым пробам. Для дополнительного учета наложения линий в спектре используются различные варианты многомерных градуировочных зависимостей.

Среди наиболее распространенных объектов РФА ПВО можно выделить следующие: природные питьевые воды, пищевые продукты, биологические материалы. Реже этот метод используют для определения элементного состава геологических образцов. Среди новых объектов анализа можно отметить алкогольные напитки, косметические образцы, эссенциальные масла, автомобильные шины, остатки выстрелов огнестрельного оружия.

В докладе представлены примеры применения РФА ПВО в биологии, медицине, геохимии, археологии и других областях, которые ясно демонстрируют широкие возможности метода при анализе разнообразных объектов.

Библиографические ссылки

1. De La Calle I. et al. Sample pretreatment strategies for total reflection X-ray fluorescence analysis: A tutorial review // *Spectrochim. Acta Part B*. 2013. V. 90. P. 23-54.
2. Павлинский Г.В., Смагунова А.Н. и др. Источники погрешностей при рентгенофлуоресцентном анализе на спектрометрах с полным внешним отражением и их учет способом внутреннего стандарта // *Журн. аналит. химии*. 2002. 57(3). 231-239.

Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой "Гранд-ИСП" для одновременного определения элементов

Пелипасов О.В.^{1,2}, Лабусов В.А.^{1,2}, Комин О.В.^{1,2}, Скоробогатов Д.Н.¹, Зарубин И.А.^{1,2}, Семенов З.В.^{1,2}, Селюнин Д.О.^{1,2}, Саушкин М.С.^{1,2}, Боровиков В.М.¹

¹ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

²Институт автоматики и электрометрии СО РАН

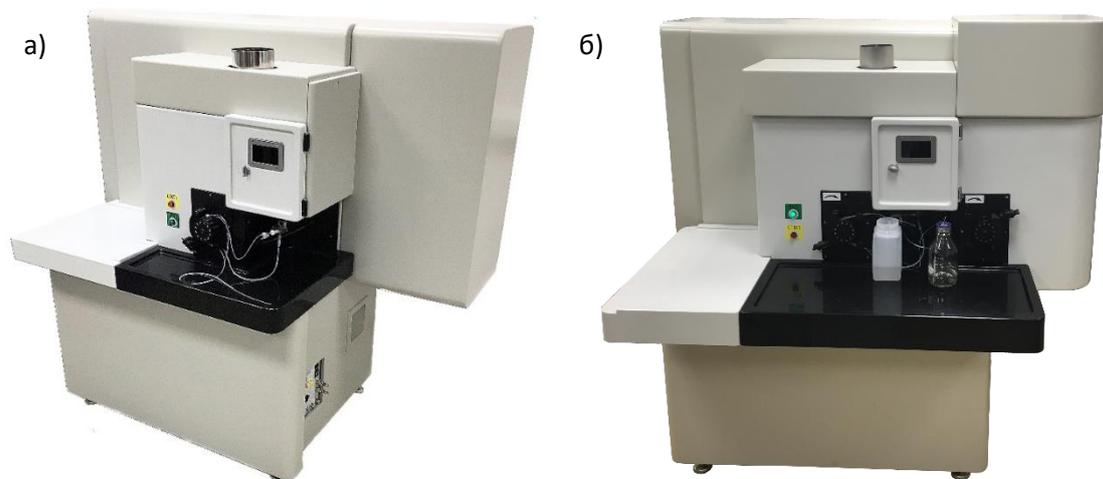
pelipasov@gmail.com

В настоящее время для элементного анализа растворов широко используют метод оптической атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) с аргонной индуктивно связанной плазмой (ИСП).

Компанией «ВМК-Оптоэлектроника» для решения исследовательских задач и задач импортозамещения зарубежного оборудования налажен серийный выпуск атомно-эмиссионных спектрометров с источником ИСП и оптическим спектрометром серии «Гранд». В качестве источника возбуждения ИСП используется зарекомендовавший себя высокочастотный генератор на основе генераторного триода с автоматической частотной подстройкой импеданса. Уровень мощности составляет 600-2000 Вт при стабильности 0,1 %, что достаточно для решения широкого круга аналитических задач.

Спектральный прибор серии «Гранд», построенный по схеме Пашена-Рунге с двумя неклассическими дифракционными решетками 2400 и 900 шт/мм, позволяет регистрировать оптический спектр в области 190-350 и 350-780 нм с разрешением 7 и 20 пм, соответственно, при использовании в качестве детектора линейки БЛПП-4000 (минимальное время интегрирования 1 мс). Для регистрации спектра в области 160-190 нм используется дополнительный оптический блок с дифракционной решеткой 3600 шт/мм, который подключен к вакуумному спиральному насосу. Изображение аксиального и радиального обзора плазмы фокусируется на входные щели полихроматоров с помощью продуваемой аргонном зеркальной оптики с возможностью выбора пользователем оптимальной точки наблюдения.

По полученным аналитическим характеристикам (пределам обнаружения, точности, повторяемости, правильности) спектрометр «Гранд-ИСП» не уступает современным аналогам.



Применение атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой для определения содержания селена в селенсодержащих органических соединениях

Петракова С.Ю., Тихова В.Д.

Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова СО РАН
(НАОХ СО РАН), г. Новосибирск, Россия

petrakova@nioch.nsc.ru

Селенсодержащие органические соединения благодаря ряду полезных свойств находят многочисленные применения в современной химии, биомедицине, материаловедении. Перед применением этих веществ необходимо проводить полный элементный анализ для контроля их чистоты, в том числе определение содержания селена. В настоящее время известно множество методов определения содержания селена в природных и синтетических объектах. К ним относятся как химические (титриметрия и гравиметрия), так и ряд инструментальных методов: спектрофотометрия, ионная хроматография, масс-спектрометрия, атомно-спектральные методы. В ряде случаев важно, чтобы после разложения органического соединения весь селен находился в единой аналитической форме, что влечет за собой сложности в пробоподготовке.

В работе представлен способ определения содержания селена в селенсодержащих органических соединениях методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой. Объектами анализа являлись органические соединения с диапазоном содержания селена 12 – 51%. В ряде соединений присутствовали в составе фтор, хлор, иод, бром, теллур и калий. Минерализацию исследуемых объектов проводили методом разложения в колбе, наполненной кислородом (метод Шенигера). В качестве поглотительного раствора использовали 0,1 М соляную кислоту. Содержание селена в полученных растворах определяли на приборе МП-АЭС спектрометре Agilent 4100. Использовались следующие рабочие параметры спектрометра: длина волны Se 196,026 нм, время чтения 5 с, число репликатов 5, скорость насоса 15 об/мин, время забора пробы 20 с, время стабилизации 15 с, число пикселей 3. Перед каждой серией измерений проводилась оптимизация давления в распылителе. Предел обнаружения и предел количественного определения составили 0,2 и 0,6 мг/л Se соответственно. С использованием предложенной методики возможно определение в органических соединениях от 1,5% селена и выше. Построение градуировочных зависимостей проводилось двумя способами: с использованием растворов, приготовленных из государственного стандартного образца на селенит-ионы, и из растворов после сжигания стандартного селенорганического вещества (дифенилдиселенида).

С использованием подобранных условий проведено определение содержания селена с точностью, удовлетворяющей требованиям органического элементного анализа.

Примеры исследуемых соединений:



Определение содержания ионов в ионообменной смоле после сорбции растворов, содержащих РЗЭ, методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии

*Печищев И.В., Абрамов А.В., Уланова О.Д., Шихалеева М.А., Буньков Г.М.
Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург
pechishchevilya@gmail.com*

Редкоземельные элементы (РЗЭ) применяют в различных отраслях современной техники, электроники, химической и стекольной промышленности, производстве взрывчатых веществ и т.д. Одним из перспективных методов добычи РЗЭ является сорбирование элементов из растворов подземного выщелачивания урана. Крайне важно знать содержание РЗЭ в смоле для контроля технологического процесса сорбции и оценки её эффективности. Установление данного содержания достаточно сложная задача, которая может быть решена прямым анализом смолы методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Это быстрый, высокоточный метод, позволяющий эффективно определять элементы с высоким атомным номером в лёгкой матрице.

Целью данной работы являлась разработка проекта методики определения элементного состава смолы Purolite C160 после сорбции растворов, имитирующих растворы после подземного выщелачивания урана. Для достижения данной цели была создана методика пробоподготовки смолы методом измельчения и прессования на подложке из борной кислоты. Сорбент в индивидуальном виде обладает физическими свойствами, при которых частицы отталкиваются друг от друга, в результате чего проба не формуется. Поэтому были подобраны условия проведения предварительной подготовки проб смолы перед прессованием, позволившие получить ровные, прочные и не расслаивающиеся таблетки анализируемого материала.

Для проведения количественного анализа были синтезированы образцы сравнения из чистого сорбента путём сорбции РЗЭ на смолу в статическом режиме из раствора с установленным содержанием аналитов с последующим прессованием пробы по ранее разработанной методике. Состав растворов до и после сорбции определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Также был опробован метод синтеза образцов сравнения путём прямого введения соединений определяемых элементов в матрицу, аналогичную составу сорбента.

Проект методики разрабатывался с использованием волнодисперсионного спектрометра «ARL ADVANT'X 4200W». Были подобраны условия возбуждения и регистрации аналитического сигнала с учётом фона и построены градуировочные зависимости для каждого определяемого элемента. Также была проведена оценка метрологических характеристик разработанного проекта методики.

Пробоотбор и пробоподготовка керамических материалов, содержащих драгоценные металлы

Пухова О.Е.^{1,2}, Васекина Т.Ф.¹

¹*АО «НПК «Суперметалл» им. Е.И. Рывина, г. Москва*

²*Национальный исследовательский университет «МИЭТ» г. Москва*

pukhova.o@yandex.ru

Платиновые металлы, их сплавы и соединения обладают уникальными свойствами и потому широко применяются в различных областях науки и техники. Источниками платиновых металлов являются наряду с минеральным сырьем различные виды техногенного и вторичного сырья. Одним из таких видов вторичного сырья являются керамические материалы, которые образуются в ряде производств, например, при изготовлении стекловолокна. Часть платиновых металлов, из которых изготавливают стеклоплавильные сосуды, переходит в футеровочные керамические материалы, образуя таким образом вторичное сырье.

Отбор представительной пробы – важная составляющая работы аналитической лаборатории. Представительная проба позволяет экстраполировать полученные результаты испытания пробы на весь объект, от которого она отобрана. Получение представительной пробы особенно важно в аналитической химии драгоценных металлов, т.к. в случае испытания драгоценных металлов важно не только установить соответствие металла или сплава требованиям, которые регламентируются в нормативно-технических документах, но и определить содержание драгоценных металлов в любых объектах для их учета.

Для получения достоверных результатов при анализе керамических материалов важно оценить вклад составляющей неопределенности (погрешности) пробоотбора. Для этого от опробуемой партии керамического материала отбирали удвоенное число проб в соответствии с требованиями СТО. Для составления двух взаимозаменяемых объединенных проб нечетные накапливали в одной емкости, четные - в другой.

Из объединенных проб А₁ и В₁, полученных при двукратном отборе и накоплении точечных проб от каждой *i*-й партии, отдельно были подготовлены лабораторные и аналитические пробы, на каждой из которых были проведены по два анализа химического состава разными лаборантами в разные дни. Каждый результат анализа является средним арифметическим результатом из трех параллельных определений согласно утвержденной методике анализа СМ-009-2015. «Методика измерений массовых долей платины, родия и палладия в шамотно-керамических материалах атомно-абсорбционным методом» свидетельство об аттестации № 222.0275/01.00258/2015 от 11.11.2015.

Составляющая неопределенности (погрешности), обусловленная пробоотбором, не оказывает значимого влияния на конечный результат измерений и может не учитываться при определении содержания драгоценных металлов и примесей в объектах испытаний. Результаты эксперимента включены в разработанный испытательной лабораторией стандарт организации по пробоотбору и пробоподготовке драгоценных металлов и их сплавов, который успешно реализуется в НПК «Суперметалл».

Аналитические возможности рентгенофлуоресцентных спектрометров СПЕКТРОСКАН МАКС для анализа многокомпонентных матриц

*Пьянкова Л.А., Леванова О.В., Антонова А.А., Букин К.В.
ООО «НПО «СПЕКТРОН»», г. Санкт-Петербург
pyankova.l@spectronxray.ru*

Рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА) позволяет одновременно определять более 80 элементов от бора до урана и используется для контроля содержания, как элементов основы, так и микропримесей элементов в различных по составу материалах, без изменения их физико-химических свойств. Особенностью метода РФА является влияние матрицы (состава) на результаты определения, которое учитывается построением эмпирических регрессионных моделей с помощью большого числа образцов сравнения (ГСО, СОП) (метод градуировочных зависимостей), теоретическим учётом матричных эффектов (способ фундаментальных параметров) и полуэмпирическими способами расчёта концентраций учитывающие отношения интенсивностей спектральных линий (когерентное и некогерентное).

При отсутствии готовых методик и рекомендаций именно пользователь выбирает тот или иной подход при выборе способа анализа тех или иных материалов, руководствуясь требуемой точностью к анализу, наличием или отсутствием образцов сравнения, требованиям к скорости и стоимости анализа.

В докладе рассматриваются новые методологические приёмы, используемые при анализе проб различного состава и аналитические возможности волнодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометров СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM (от Na до U).

Если от результатов анализа ожидается высокая точность, как например при анализе материалов цементного производства (цемент, клинкер, сырьевая мука), то основным требованием прецизионного количественного анализа SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO и Fe_2O_3 является наличие качественных образцов сравнения (ГСО, СОС), повышенные требования к процедуре подготовки проб, а также корректные градуировочные уравнения связи, учитывающие как многообразие межэлементных влияний, так и матричные эффекты свойственные образцам разного генезиса и фазового состава.

Если требуется большая производительность (2-5 мин) и низкая стоимость анализа, как например при анализе геологических образцов в ходе первичной оценки партий, то применяется двухстадийный подход и метод кластерного анализа. Первичное определение концентрации петрогенных и рудных элементов выборочных проб проводят методом фундаментальных параметров в режиме экспрессного автоанализа (погрешность $\leq 20-30$ отн. %), а полученные результаты позволяют разделить образцы на группы в зависимости от содержания порообразующих элементов (высокий/низкий Si, Fe и S) и подобрать для каждой группы оптимальные градуировочные характеристики использующие определенный набор стандартных образцов. Второй этап анализа групп образцов методом градуировочных характеристик позволяет улучшить метрологические характеристики измерений концентраций (погрешность $\leq 5-10$ отн. %).

Помимо стандартного использования волнодисперсионного спектрометра (прямое определение элемента), возможен анализ «неопределяемых» элементов типа бора и углерода. Определение бора в боратных стеклах возможно при использовании интенсивностей линий когерентного и некогерентного рассеяния рентгеновской трубки и их соотношения. А благодаря тому, что на спектрах крупнокристаллических образцов и монокристаллов возможно присутствие дифракционных максимумов, этот эффект может быть использован для определения концентрации углерода в чугунах и сталях по фазам цементита и Fe с точностью до 0,02 мас. %, а также для контроля совершенства отражающей поверхности некоторых монокристаллов.

Рентгенофлуоресцентный анализ: современное состояние и перспективы развития

Ревенко А.Г., Пашкова Г.В.

Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск

xray@crust.irk.ru

Цель доклада - обсудить основные особенности применения рентгенофлуоресцентного метода анализа (РФА) при исследовании жидких и твёрдых образцов. Основное внимание уделено работам последнего десятилетия. Рассмотрены возможности сконструированных в последние годы моделей спектрометров РФА. Более подробно рассмотрены особенности применения РФА ПВО. Развитие теоретических основ РФА стимулируется необходимостью преодоления возникающих проблем при решении новых аналитических задач и новыми возможностями метода из-за совершенствования используемой аппаратуры. Представлены данные оценки матричных эффектов для типичных материалов. В докладе обсуждены результаты исследований в традиционных областях применения РФА (геология, биология, археология, металлургия) и тенденции развития в некоторых новых областях исследования (переоценка значений фундаментальных параметров, применение в нанобласти и в космохимии).

Оценка фундаментальных параметров (ФП). Для количественного определения содержаний элементов с использованием РФА важное значение имеет знание таких ФП, как выходы флуоресценции, вероятности переходов с испусканием отдельных линий элементов и др. В рамках Европейской ассоциации рентгеновской спектрометрии (EXSA) была выдвинута совместная инициатива для преодоления неравномерного качества и неполноты существующих ФП рентгеновского излучения, что являлось серьезным ограничением дальнейшего развития рентгеновских методов анализа. Были организованы экспертные группы по направлениям работ. Проводились ежегодные семинары с участием 25-40 специалистов. В 2012 г. была разработана первая дорожная карта по уточнению ФП для рентгеновского диапазона длин волн. В докладе обсуждены результаты определения атомных ФП.

Применение РФА при исследованиях наночастиц. Наночастицы – это частицы, геометрические размеры которых не превышают 100 нм хотя бы в одном измерении. Такие материалы получили название наноматериалов. Вследствие наномасштабных размеров они обладают качественно новыми свойствами и являются предметом изучения для нанотехнологии, бурно развивающейся в последние десятилетия. РФА успешно применяется при исследованиях в материаловедении и при разработке новых лекарственных препаратов и методов их адресной доставки. В медицине термин «нано» появился в XXI веке с использованием драгоценных металлов (Ag, Au и Pt). При исследовании синтезированных наночастиц применяют комплекс методов: энергодисперсионную рентгеновскую, УФ- и ИК- спектроскопию, рентгеновскую дифракцию, электронную микроскопию. В докладе представлены данные по применению РФА при исследованиях наночастиц для некоторых материалов.

Применение РФА в космохимии. Материалы неземного происхождения изучаются с использованием одного из следующих вариантов: 1. в лабораторных условиях (образцы доставляются на Землю); 2. отбор проб непосредственно на поверхности других планет и исследование их химического состава с помощью приборов, доставленных на эти планеты; 3. определение химического состава горных пород на поверхности небесных тел на основе регистрации рентгеновской флуоресценции, возбуждаемой солнечным потоком рентгеновского излучения; 4. при падении метеоритов на поверхность Земли. Основное внимание в докладе уделено вариантам 2 и 3.

ИСП-МС определение микроэлементного и изотопного состава стронция российских вин

Рыбакова А.Д.^{1,2}, Киселева Д.В.^{1,2}, Окунева Т.Г.², Шагалов Е.С.^{1,3}

¹*Институт геологии и геохимии имени ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург*

²*Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.*

Ельцина, г. Екатеринбург

³*Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург*

rubakova170@gmail.com

Установление подлинности вина и его географического происхождения являются одной из самых сложных задач аналитической химии вина. Существуют единые параметры оценки качества вин, которых не всегда достаточно для определения соответствия товара его маркировке. Для установления подлинности и региональной принадлежности вин используются подходы, основанные на определении микроэлементного и изотопного состава. Изотопный анализ стронция широко используется для отслеживания происхождения пищевых продуктов и выявления контрафактной продукции, в частности вин. Так как стронций переходит из почвы в растения практически без фракционирования, то по изотопной метке стронция можно соотнести продукцию (вино) с местом произрастания винограда.

Цель работы заключалась в выборе оптимального метода пробоподготовки вина, обеспечивающего простоту, экспрессность, минимизацию загрязнений и точность измерений изотопных отношений стронция.

Микроэлементный ИСП-МС анализ проведен на квадрупольном ИСП-МС NexION 300S. Измерения изотопного состава стронция проведены на многоколлекторном ИСП-МС Neptune Plus. Для коррекции масс-дискриминации при определении изотопного отношения стронция использовали комбинацию бреккетинга («взятия в вилку») и нормализации по экспоненциальному закону $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.375209$ с использованием изотопного стандарта NIST SRM 987.

Для дальнейшего определения микроэлементного и изотопного состава стронция были взяты российские вина из различных винодельческих регионов Республики Крым, Краснодарского края и Ростовской области (30 шт), а также два виноградных сока.

По результатам корреляционного анализа были выявлены значимые взаимосвязи между изотопным отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и Rb, Y, Mo, PЗЭ и Th. С использованием указанных элементов был проведен анализ главных компонент; при этом первые два главных фактора объяснили 76% и 9% вариативности, соответственно. По результатам анализа главных компонент предпринята попытка классификации исследованных вин и оценки потенциала предложенного подхода для установления происхождения вин.

Исследование твердых отходов металлургического производства АЭМЗ рентгеновскими методами анализа

Рядно Э.Г., Васильева Л.В., Васильев А.М.

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар
ryadno_17@mail.ru*

Абинский электрометаллургический завод (АЭМЗ) в качестве сырья использует металлолом. В технологическом процессе при получении сталеплавильной продукции образуются твердые отходы (шлаки и пылевывбросы), складирование которых формируют зону интенсивного загрязнения. Утилизация данных отходов необходима, как с точки зрения их практического применения, так и по причине недопущения загрязнения окружающей среды при их хранении. В связи с этим научные исследования, направленные на разработку технологий по переработке и утилизации отходов сталеплавильного производства, весьма актуальны.

Целью нашей работы было комплексное исследование элементного и фазового состава отходов (дуговой сталеплавильной печи (ДСП), установки «печь-ковш» (УПК), машины непрерывного литья заготовок (МНЛЗ); пылевывбросы газоочистки электросталеплавильного цеха) для установления основных направлений их утилизации и переработки.

Элементный анализ проводили на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-8000 Shimadzu (Япония). Излучатели готовили способом прессования на гидравлическом прессе Paratus при давлении 15 тонн смеси порошковой пробы и связующего вещества Wax ($C_{38}H_{76}N_2O_2$ – BGV Lab, Германия).

Изучение фазового состава отходов выполнили на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 Shimadzu (Япония). Условия съемки Cu K α -излучение, 40kV, 30mA, диапазон углов от 3 $^{\circ}$ до 65 $^{\circ}$, шаг сканирования 0,02 $^{\circ}$, скорость сканирования 1 $^{\circ}$ /мин.

Выявлена взаимосвязь элементного, фазового составов шлаков, пылевывбросов и технологического процесса производства стали АЭМЗ. При одинаковом элементном составе в однотипных шлаках наблюдается разные фазовые составы.

Шлаки ДСП, содержащие Fe (23-30%), Ca (17-22%), Si (9-11%) и Al (4-5%), представлены вюститом (FeO), гехленитом ($Ca_2Al_2SiO_7$), Ca_2SiO_4 и могут отличаться количественным составом смеси.

Шлаки УПК содержат Ca (45-46%), Si (7-10%), Al, Mg (2-6%) и имеют разнообразный, как качественный, так и количественный фазовый состав: Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4 , $Ca_3Al_2O_6$, CaO, MgO, SiO $_2$ (кварц), Ca(OH) $_2$ (портландит), Mg(OH) $_2$, Ca $_2$ Si.

Шлаки МНЛЗ характеризуются одинаковым элементным составом Ca (16-23%), Si (16-18%), Mn, Al, Mg (6-9%), но могут быть как рентгеноаморфными, так и кристаллическими.

Основу пылевывбросов представляют Fe и Zn (16-30%), входящих в состав фаз: франклинит $ZnFe_2O_4$ магнетит Fe $_3O_4$, цинкит ZnO.

Полученные данные могут быть использованы для определения основных направлений переработки и утилизации твердых отходов АЭМЗ.

Определение цинка и железа в пылевых выбросах газоочистки электросталеплавильного цеха АЭМЗ энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным методом анализа

Рядно Э.Г., Васильева Л.В., Васильев А.М.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

ryadno_17@mail.ru

Абинский электрометаллургический завод (АЭМЗ) является одним из крупнейших производителей стали в России с объёмом выпускаемых заготовок более 1 600 000 тонн/год [1]. Основным сырьём данного завода является металлолом. Одним из его отходов являются пылевые выбросы газоочистки электросталеплавильного цеха. Для принятия решения о возможности переработки и утилизации пылевых выбросов АЭМЗ необходимо экспрессное и точное определение основных элементов (цинка и железа).

В настоящей работе были проведены исследования по определению цинка в диапазоне содержаний 12,1-32,0 %масс. и железа 10,0-46,8 %масс. в пылевых выбросах АЭМЗ рентгенофлуоресцентным методом анализа. Определение цинка и железа в пылевых выбросах АЭМЗ проводили на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-8000 («Shimadzu»). Для создания калибровочных кривых готовили смеси с известными концентрациями цинка и железа, а также элементов, содержащихся в пыли на уровне более 1 %масс. из реактивов чистотой выше 99%. Излучатели готовили в виде таблеток диаметром 19мм из смеси образцов и связующего Wax ($C_{38}H_{76}N_2O_2$, BGV Lab, Германия) с помощью пресса «PARATUS» под давлением 15 тонн. Условия съёмки: ZnKa – 8,63, FeKa – 6,40 кэВ; анализируемые диапазоны 8,44-8,84 и 6,20-6,60 кэВ, соответственно; время интегрирования – 100 с.

Для оптимизации условий определения цинка и железа использовали возможности фирменного программного обеспечения прибора DXP-700E, версия 2.0 компании «Shimadzu»: построение калибровочной кривой с учётом матричного влияния компонентов пробы. При использовании классического способа количественного анализа с построением калибровочного графика установили, что ошибка определения железа $9,9 \pm 0,3$, 47 ± 1 %масс. (коэффициент детерминации $R^2=0,9999$), цинка – 12 ± 6 , 34 ± 10 %масс. ($R^2=0,9795$). Установили, что полученный результат по цинку обусловлен эффектом поглощения излучения ZnKa атомами железа. Применение функции матричной коррекции Расбери-Гейнриха позволило снизить ошибку определения цинка до 12 ± 1 , 33 ± 2 %масс. ($R^2=0,9983$). Относительное стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость аналитического сигнала и пробоподготовки, не превышало 0,02 (для цинка) и 0,01 (для железа).

Рентгенофлуоресцентный метод анализа (РФА) является точным, воспроизводимым и позволяет определять цинк и железо в пылевых выбросах АЭМЗ за относительно короткий период времени. Данные РФА согласуются с данными АЭС-ИСП.

Библиографические ссылки

1 Абинский электрометаллургический завод : официальный сайт. – Абинск. – URL: <https://abinmetall.ru/company/> (дата обращения: 02.06.2023)

Пробоподготовка пылевывбросов газоочистки электросталеплавильного цеха АЭМЗ в определении Zn, Fe, Na, K, Ca, Mg, Si, Cl, Pb энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным методом анализа

Рядно Э.Г., Васильева Л.В., Васильев А.М.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

ryadno_17@mail.ru

Одним из промышленных отходов Абинского электрометаллургического завода (АЭМЗ) являются пылевывбросы газоочистки электросталеплавильного цеха. Для принятия решения о возможности их переработки и утилизации необходимым этапом является проведение экспрессного и точного элементного анализа.

В настоящей работе были подобраны условия подготовки для рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) пылевывбросов АЭМЗ. В том числе, был рассмотрен выбор связующего вещества. Качественно-количественный анализ, выполненный по способу фундаментальных параметров, показал следующие результаты о составе образцов: около 30% Zn, Fe, от 1 до 15% Mn, S, Si, Cl, Ca, Pb, K, Na, Mg, от 0,1 до 1% Al, Cu, Cr, P, Cd, от 0,01 до 0,1% Ti, Sn, Ba, Ni, Sr, Rb, Br. Исследование проводили на энергодисперсионном спектрометре EDX-8000 («Shimadzu»).

Для построения градуировочных характеристик использовали модельные смеси с известными концентрациями основных элементов пылевывбросов АЭМЗ из реактивов чистотой выше 99%. Излучатели делали в виде таблеток диаметром 19мм из модельных образцов и связующего Wax ($C_{38}H_{76}N_2O_2$, ч.) или H_3BO_3 (х.ч.) с помощью прессы «PARATUS» под давлением 15тонн. Было обнаружено, что при подготовке к РФА пылевывбросов АЭМЗ применение борной кислоты приводит к разрушению таблеток. Наблюдали, что облучаемая поверхность этих таблеток во время хранения и нагрева ($105^{\circ}C$) становится шероховатой или трескается с выделением вязкого образца белого цвета. По данным качественного РФА, образовавшееся вещество состоит из Cl, Zn, K, Pb, Ca, Br. Для связующего Wax разрушения излучателей не наблюдали.

Установили, что для подготовки таблеток пылевывбросов АЭМЗ к рентгенофлуоресцентному анализу недопустимо использовать борную кислоту по причине протекающих в данной системе твердофазных реакций. В качестве инертного материала выбрали органическое связующее вещество Wax.

Матричное влияние при анализе жидких проб методом АЭС-ИСП

Савинов С.С., Тлеужанова Р.Д., Разживин А.В., Баранов И.М.

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

s.s.savinov@spbu.ru

Определение элементного состава напитков и содержания подвижных форм металлов в почвах важно для изучения их показателей качества и безопасности. Эти задачи решаются различными методами, в т.ч. методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Однако, из-за матричного влияния анализ включает этап пробоподготовки, зачастую кислотное разложение, что увеличивает общую продолжительность и трудоемкость и является источником искажений результатов. Цель данной работы – изучение матричного влияния и поиск упрощенных путей его нивелирования при определении элементного состава жидких проб методом АЭС-ИСП.

Работа выполнялась на спектральном приборе Shimadzu ICPE-9000 при типовых условиях (мини-горелка, мощность ВЧ-поля 1.2 кВт, охлаждающий поток 10 л/мин, плазмообразующий поток 0.6 л/мин, пробоподающий поток 0.7 л/мин, время экспозиции 10 с, аксиальный обзор, пневматическое распыление пробы). Градуировочные зависимости были построены при анализе растворов, полученных разбавлением 1% азотной кислотой многоэлементного раствора CertiPUR IV.

При анализе соков без мякоти и сухого вина разбавление пробы в пять раз достаточно для устранения влияния органической основы и корректного определения элементного состава, пределы определения для большинства элементов составляют десятые-сотые мг/л. При анализе почвенных ацетатно-аммонийных вытяжек пробы также требуется разбавлять из-за высокого солевого фона и содержания органических компонентов. В большинстве случаев разбавление в 5 раз достаточно, но при анализе проб с высоким солесодержанием требуется большая степень разбавления. Правильность данных была подтверждена методом «введено-найдено» и сравнением с результатами после кислотной минерализации.

Авторы выражают благодарность ресурсному центру Научного парка СПбГУ “Методы анализа состава вещества” чье оборудование было использовано при выполнении исследования.

Использование комплекса атомно спектральных методов для исследования химического, фазового и вещественного состава комплексных соединений, функциональных материалов и пленок

Сапрыкин А.И.^{1,2}

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева (ИНХ СО РАН), г. Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск*

saprykin@niic.nsc.ru

Получение высокочистых веществ и синтез на их основе материалов, обладающих уникальными функциональными свойствами, обеспечивают прорыв в научно-техническом развитии. В Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН постоянно развиваются методы синтеза широкого спектра функциональных материалов для опто- и микроэлектроники, возобновляемой энергетики, медицины и ряда других применений. Для успешной разработки новых методов очистки веществ и синтеза материалов и тонких пленок с заданными физико-химическими свойствами необходимо использование комплекса атомно-спектральных, масс-спектрометрических и электронно-микроскопических методов. ЦКП ИНХ СО РАН располагает современным аналитическим оборудованием для аналитического обеспечения НИР, проводимых в Институте, при этом особое внимание уделяется разработке комплексного подхода к решению актуальных задач с использованием всего арсенала инструментальных и комбинированных методик для всестороннего исследования веществ и материалов.

В докладе на конкретных примерах будут представлены аналитические возможности и результаты использования всей совокупности атомно-спектральных и масс-спектрометрических методов в сочетании с методами комбинационного рассеяния, рентгеновской спектроскопии для химического и фазового анализа.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХ СО РАН в области фундаментальных научных исследований, проект № 121031700315-2.

Создание универсальных градуировочных моделей в рентгенофлуоресцентном анализе

Селивановс З.¹, Кирсанов Д.О.¹, Панчук В.В.^{1,2}

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург

*²Институт аналитического приборостроения РАН, г. Санкт-Петербург
d.kirsanov@gmail.com*

Количественное определение содержаний элементов в рентгенофлуоресцентном анализе (РФА) осложнено влиянием матричных эффектов. Их вид, интенсивность и вклад в регистрируемые спектры сильно отличаются для образцов различного химического состава. Для решения этой проблемы используются два основных подхода: метод фундаментальных параметров и методы, основанные на построении регрессионных моделей. Метод фундаментальных параметров имеет относительно низкую точность и зачастую рассматривается как метод полуколичественного анализа. Вторая группа методов учета матричных эффектов (коррекция по интенсивности, коррекция по концентрациям, метод стандарта фона и т.д.) требует построения градуировочной модели в рамках одного конкретного типа объекта. Это существенно увеличивает трудоемкость РФА при анализе объектов различного состава, поскольку каждый тип объекта требует своей отдельной градуировочной модели. Недавно был предложен новый метод учета матричных эффектов в РФА, который основан на сочетании метода коррекции по интенсивностям и метода проекций на латентные структуры [1]. Одним из преимуществ этого метода является возможность учета неограниченного количества корректирующих коэффициентов, что, теоретически, может дать возможность построения единой градуировки для разных типов образцов. В докладе будут представлены результаты изучения этой возможности на примере построения единых градуировочных моделей для определения ряда элементов в образцах руд и сталей. Эффективность предлагаемого подхода сравнивается с методом фундаментальных параметров. Помимо этого, в докладе будут представлены результаты применения метода нелинейной многомерной регрессии KRLS (kernel-regularized least squares) для построения единых градуировочных моделей.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФ 23-23-00108.

Библиографические ссылки

1. S. Aidene, M. Khaydukova, S. Savinov, V. Semenov, D. Kirsanov, V. Panchuk, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 193 (2022) 106452

Микроэлементный состав стандартного образца анортозита: сочетание эффективного способа кислотной минерализации и МС-ИСП

Сибрина М.А.¹, Жилкина А.В.², Тюрин Д.А.², Догадкин Д.Н.², Колотов В.П.²

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, г. Москва

*²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва
m.sibrina4015@gmail.com*

В масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) пробоподготовка является одним из основополагающих этапов наряду с процессами определения элементов в образцах различной природы. К существенным недостаткам методик пробоподготовки при работе с геологическими образцами относят неполноту вскрытия пробы из-за присутствия в ней труднорастворимых минералов, таких как циркон ($ZrSiO_4$), бадделеит (ZrO_2) и т.д. Наличие таких минералов в пробе может существенно повлиять на метрологические параметры результатов анализа и, как следствие, отразиться на интерпретации геохимических и петрологических данных.

Потенциальной проблемой при вскрытии уникальных проб является отсутствие достаточного количества исследуемого материала для создания и отработки методики разложения и последующего определения микроэлементного состава методом МС-ИСП. Такими образцами являются лунные метеориты. Они представляют собой полевошпатовые брекчии, являющиеся продуктами дробления и ударного плавления/испарения магматических пород габбро-норит-троктолит-анортозитового состава.

Целью данной работы является разработка надежной и эффективной методики разложения анортозита (аналог породы Луны) для определения методом МС-ИСП его элементного состава. Для разработки методики использован стандартный образец (СО) анортозита (МО-6).

Сравнение результатов МС-ИСП анализа проводили, используя три способа пробоподготовки: кислотное разложение в открытой системе, кислотное разложение в автоклавной системе и разложение с использованием фторирующего агента (бифторида аммония) с последующими химическими операциями в открытой системе.

Оценку правильности способов пробоподготовки и анализа проводили с помощью сравнения результатов анализа с аттестованными значениями СО анортозита (МО-6).

При сопоставлении результатов анализа для трех различных способов минерализации проб методика разложения с бифторидом аммония в качестве фторирующего агента, на наш взгляд, показала более воспроизводимые и точные результаты при определении микроэлементного состава СО магматической горной породы основного состава анортозит (МО-6).

Определение массовой доли родия в пробах платино-родиевых сплавов рентгеноспектральным флуоресцентным методом

Спевак Р.А.^{1,2}, Лисиенко М.Д.¹, Васильева Н.Л.²

¹АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», г. Верхняя Пышма

²Уральский Федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

rspevak.00@gmail.com

В АО «ЕЗ ОЦМ» анализ платино-родиевых сплавов выполняют по аттестованной методике измерений на волновом рентгеновском спектрометре Axios MAX PANalytical (Нидерланды) с рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт с молибденовым анодом, получая результаты анализа, характеризующиеся высокой точностью. В связи со сложившейся геополитической ситуацией поставлена задача разработки альтернативной методики измерений содержания родия, предполагающей применение имеющегося в лаборатории энергодисперсионного рентгеновского спектрометра SPECTRO XEPOS (Германия) с рентгеновской трубкой мощностью 50 Вт с анодом из палладия и набором мишеней. Анализируемые пробы представляют собой два диска диаметром 20 мм, толщиной 2-3 мм. Процедура пробоподготовки заключается в токарной обработке или же шлифовальной обработке в зависимости от содержания родия.

На первом этапе работы был разработан способ подачи дисков пробы для измерений – изготовлены кольца из никеля с отверстием диаметром 18 мм, а также фиксирующие держатели дисков – кольца с отверстием 21 мм из пластика.

Подобраны оптимальные условия рентгеноспектральных измерений: в качестве аналитической линии выбрана $K\alpha$ родия, сила тока и напряжение рентгеновской трубки, время накопления аналитического сигнала, математическая модель обработки результатов измерений. Линейная градуировочная характеристика, построенная по результатам измерений стандартных образцов состава платино-родиевых сплавов, позволяет измерять содержание родия в диапазоне от 1 до 40 %.

По результатам статистического эксперимента были оценены метрологические характеристики разработанной методики измерений с применением алгоритма РМГ 61-2010 и сделан вывод о том, что разработанная методика измерений не может являться равнозначной альтернативой применяемой в настоящее время методике из-за её низкой точности.

Твердофазное разделение неорганических и органических форм олова и определение их суммарного содержания в водах с различной соленостью

*Темердашев З.А., Абакумов П.Г., Абакумова Д.Д.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар,
abakumova.dd@gmail.com*

Естественное поступление химических форм олова в природные объекты обусловлено содержащими металл минералами и антропогенными источниками. Токсичность и биологическая активность олова в водах связаны со степенью окисления неорганических форм и степенью метилирования органических соединений, поэтому оценка загрязнения окружающей среды требует отдельного учета химических форм олова

Применение ИСП-спектрометрического определения органических и неорганических форм олова в водах возможно после их предварительного разделения. Для извлечения оловоорганических соединений (ООС) из водной матрицы изучили возможность применения жидкость-жидкостной и твердофазной экстракции. Жидкость-жидкостное разделение неорганических и органических форм олова проводили дихлорметаном и гексаном, которые извлекали до 80 % ООС из водной фазы. Органические растворители помимо ООС экстрагировали также до 20 % неорганического олова. Твердофазное разделение химических форм олова проводили полимерными и силикагелевыми сорбентами с различными функциональными группами. Использование сорбента Диапак С18 в диапазоне рН 9-12 позволило извлекать более 95 % ООС и менее 5 % неорганического олова.

В оптимизированных условиях разработали методику отдельного определения химических форм олова в природных водах комбинированными методами ИСП-спектрометрии с предварительной генерацией гидридов и СВЧ-минерализацией растворов. Концентрацию неорганической формы олова устанавливали после ее твердофазного отделения от оловоорганических соединений. Нижние границы концентраций аналита составили 0,03 мкг/дм³ (ИСП-МС) и 0,05 мкг/дм³ (ИСП-АЭС), что позволяет отдельно определять неорганические и органические формы олова в водах с различным уровнем солености. Суммарное содержание ООС в воде определяли по разнице значений суммарного и неорганического олова. Методика позволит комплексно оценить токсикологическое воздействие форм олова на водную экосистему.

Работа выполнена в рамках проекта Госзадания Минобрнауки РФ № FZEN-2023-0006 с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета

ИСП-МС-определение неорганических форм мышьяка в водах

*Темердашев З.А., Абакумов П.Г., Червонная Т.А.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
pg.abakumov@gmail.com*

Контроль за содержанием тяжелых металлов в природных объектах – важнейшая часть экоаналитического мониторинга, поскольку они распространены во всех природных средах, а по уровню токсичности уступают только пестицидам. Среди тяжелых металлов отдельно отмечают мышьяк, который широко распространен в природе и токсичен даже в небольших количествах. При этом загрязнение мышьяком окружающей среды обусловлено как естественными процессами, так и антропогенными источниками.

Необходимость определения химических форм мышьяка (вещественного анализа) обусловлена степенью их различной токсичности. При этом наиболее распространенными и токсичными формами мышьяка, присутствующими в водных объектах, являются его неорганические соединения: арсениты (As (III)) и арсенаты (As (V)). Мышьякорганические соединения менее распространены в водных средах и считаются слабо- или нетоксичными.

Разделение неорганических форм мышьяка преимущественно основывается на селективном взаимодействии арсенит-ионов с дитиокарбаматами. За счет ковалентного и донорно-акцепторного взаимодействия образуется устойчивый комплекс, способный легко экстрагироваться в органические растворители. При этом арсенат-ионы не взаимодействуют с тиольными группами дитиокарбаматов и полностью остаются в водной фазе. Этот подход реализовывали с помощью дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции. После разделения форм аналита содержание As (V) определяли в водной фазе, а содержание As (III) – вычитанием концентрации As (V) из суммарного содержания аналита

Для проведения измерений использовали масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP RQ (Thermo Fisher Scientific, США). Установили оптимальные рабочие параметры спектрометра - скорости потоков аргона, мощность ВЧ-генератора. Определили предел обнаружения мышьяка, составивший 10 нг/дм³, с учетом математической коррекции на полиатомный ион $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, являющийся спектральной помехой при определении ^{75}As . В качестве экстрагента при дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции использовали хлороформ, а диспергатора – метанол. Изучили влияние pH анализируемых образцов и концентрации диэтилдитиокарбамата натрия на степень извлечения As (III) и As (V) из растворов деионизованной воды. Оптимизировали условия диспергирования и центрифугирования анализируемых растворов. Степень извлечения As (III) в оптимальных условиях составила более 90 %, а As (V) полностью оставался в водной фазе.

Работа выполнена в рамках проекта Госзадания Минобрнауки РФ № FZEN-2023-0006 с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского государственного университета

Систематический поиск и исследование новых кристаллов суперпротонников

Тимаков И.С., Гребенев В.В., Коморников В.А.

Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника»

Российской академии наук», г. Москва

i.s.timakov@gmail.com

Изучение кристаллов суперпротонников актуально как для решения фундаментальных научных проблем, так и с точки зрения их практического применения. Одной из основных задач исследования суперпротонников семейства $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot nH_2O$ (где $M = K, Rb, Cs, NH_4$; $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$) является установление связи между составом, атомной структурой и физическими свойствами кристаллов. Практическая же значимость обусловлена перспективами их применения в качестве материалов для электрохимического оборудования, включая мембраны водородных топливных элементов.

С точки зрения исследований протонного транспорта представляет интерес изучение возможности модификации систем водородных связей и ее влияние на суперпротонные фазовые переходы в частности. Ранее было показано, что частичная замена катионов или анионов в кристалле может привести к существенному изменению их физико-химических свойств, включая изменение кинетики и температуры формирования проводящей фазы. В настоящей работе представлены результаты поиска новых соединений данного семейства, для чего был исследован ряд четырехкомпонентных водно-солевых систем (рис. 1).

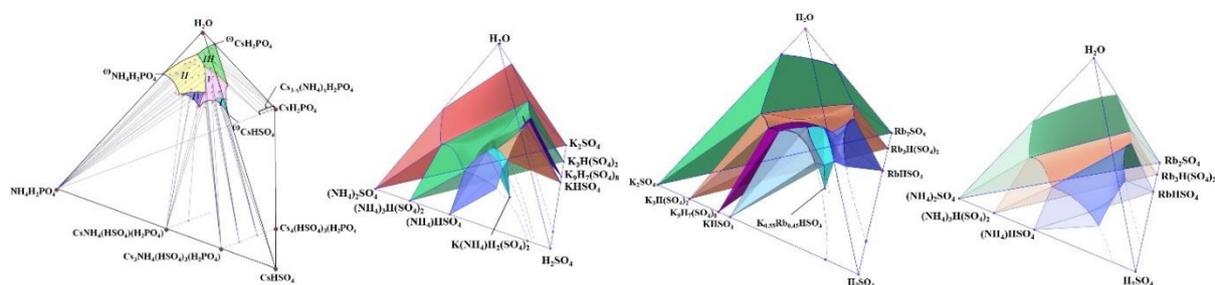


Рис. 1. Фазовые диаграммы исследованных систем

Фазы, представляющие особый интерес, были получены в виде крупных монокристаллов и исследованы целым комплексом физико-химических методов анализа, таких как рентгеноструктурный анализ, дифференциально сканирующая калориметрия, микроскопия в поляризованном свете и т.д.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

О математическом моделировании спектров электронов пучка после прохождения ими планарных слоёв многослойной полупроводниковой мишени

Туртин Д.В.¹, Степович М.А.², Калманович В.В.²

¹Ивановский государственный университет, г. Иваново,

²Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, г. Калуга,
turtin@mail.ru

При проведении электронно-зондовых исследований полупроводниковых материалов в качестве информативного часто регистрируется сигнал, связанный с генерацией и диффузией в мишени неравновесных неосновных носителей заряда (ННЗ) и/или регистрируются сигналы, характеристики которых существенно зависят от распределения ННЗ, например, спектры катодолумinesцентного излучения, возникающего при излучательной рекомбинации ННЗ [1, 2]. Однако если по какой-то причине характер внешнего возбуждения изменится, то это приведёт к изменению распределений ННЗ после их диффузии в полупроводнике [3, 4]. А для многослойных структур даже при идеальных условиях проведения эксперимента: наличии идеальных слоёв полупроводниковой структуры и исходном моноэнергетическом пучке электронов - для второго и последующих слоёв условие моноэнергетичности пучка нарушается, что приводит к необходимости описания спектров электронов пучка после прохождения ими слоёв мишени. В настоящей работе для качественного описания спектров электронов в многослойной планарной полупроводниковой мишени использованы методы и подходы, основанные на полуэмпирических соотношениях, полученных ранее для однородной мишени конечной толщины [5].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Правительства Калужской области № 23-21-10069, <https://rscf.ru/project/23-21-10069/>.

Библиографические ссылки

1. Yacobi V. G., Holt D.V. Cathodoluminescence microscopy of inorganic solids. – New York, London: Plenum Press, 1990. – 292 p.
2. Степович М.А. Количественная катодолумinesцентная микроскопия прямозонных материалов полупроводниковой оптоэлектроники: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – М.: Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, 2003. – 351 с.
3. Степович М.А., Туртин Д.В., Калманович В.В. О моделировании и качественном анализе процессов диффузии, обусловленной широкими электронными пучками в однородных полупроводниковых мишенях // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2022. – № 10. – С. 88-92.
4. Туртин Д.В., Степович М.А., Калманович В.В. О приложении качественной теории дифференциальных уравнений к одной задаче тепломассопереноса // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Математика. Механика. Информатика. – 2023. – Т. 23, вып. 1. – С. 48–57.
5. Mikheev N.N., Stepovich M.A. The Energy Spectrum of Electrons Passing through Film Targets and some of its Applications to Electron Beam Engineering // Materials Science and Engineering B. Solid State Materials for Advanced Technology. – 1995. – Vol. B32, Nos. 1-4. – P. 11-16.

Определение следов ЭПГ и золота в хромитсодержащих породах: аналитические аспекты решения геохимических задач

Тютюнник О.А., Набиуллина С.Н., Кубракова И.В.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва
NMLab@geokhi.ru

Распределение ЭПГ и золота в хромитах характеризует условия формирования платиновых месторождений и имеет большое значение для решения геохимических проблем, связанных рудообразованием.

Единственным методом, обеспечивающим определение всех элементов платиновой группы на уровне следовых содержаний, является МС-ИСП.

Определение ЭПГ в хромитах затруднено проблемами пробоподготовки, обусловленными свойствами тугоплавкой матрицы, которая до конца не растворяется даже при пробирной плавке на NiS, и необходимостью устранения МС-наложений при детектировании. Нами в модельных экспериментах показано, что определению в растворах ^{99}Ru , ^{101}Ru , ^{102}Ru и ^{103}Rh мешает присутствие хрома.

С целью обеспечения количественного переведения образцов в раствор, выделения ЭПГ и отделения мешающих определению матричных компонентов апробированы известные схемы, основанные на удалении хрома: 1) разложение в хлорной и серной кислотах, с последующей отгонкой хрома в виде хлористого хромила. Этот способ позволяет понизить содержание хрома в образце с 29% до 1,26%, но после удаления матричных компонентов на катионообменной смоле Ку-2 в растворе остается часть хрома, мешающая определению родия, а практически весь рутений теряется. 2) При кислотном разложении образцов с последующим доплавлением с Na_2O_2 и катионообменном отделении хрома и других матричных элементов удается определить ЭПГ при содержании Cr_2O_3 не более 2-3% [1]. Кроме того, в данном случае необходима дополнительная очистка растворов от циркония, мешающего определению палладия.

Предложена схема анализа, которая включает сплавление пробы хромитсодержащей породы с Na_2O_2 , переведение солей в хлоридную форму, соосаждение гидроксида хрома с карбонатом магния с последующим отделением осадка. Получившийся раствор очищали от магния и натрия на катионообменной смоле Ку-2. Образующиеся при этом растворы не содержат хром, железо, алюминий, цирконий и ряд других мешающих элементов.

Библиографические ссылки

1. Тютюнник О.А., Набиуллина С.Н., Аносова М.О., Кубракова И.В. (2020) Определение следовых содержаний элементов платиновой группы и золота в ультраосновных породах с использованием сорбентов AG-x8 и Ln-resin методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. *Журнал аналитической химии*, **75**(6), 527-536.

О нагреве мишени электронным пучком и потерях энергии на излучение, которое идёт из мишени в вакуумную камеру электронно-зондового устройства

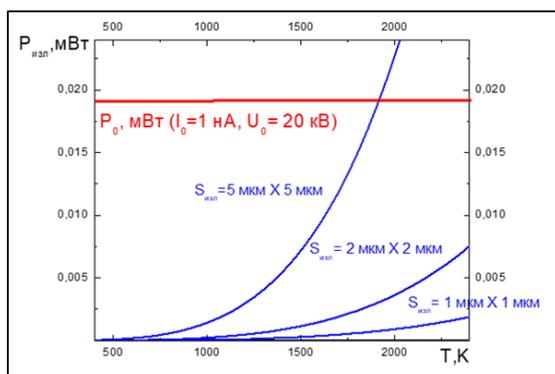
Филиппов М.Н.¹, Степович М.А.²

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

²Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, г. Калуга

mn@filippov.org.ru

При нагреве образца электронным зондом площадь поверхности, температура которой значительно отличается от исходной, составляет несколько квадратных микрометров, а максимальные значения температуры могут составлять несколько сотен градусов – см. [1-4] и литературу там же. Рассчитанные зависимости тепловой мощности, уносимой в вакуум излучением через площадки 5×5 мкм, 2×2 мкм и 1×1 мкм от абсолютной температуры этой площадки приведены на рисунке. Образец считался абсолютно черным телом, что соответствует максимальной излучательной способности. Горизонтальная линия при 0,02 мВт на этом рисунке соответствует мощности, рассеиваемой в образце электронным зондом с энергией 20 кэВ при токе 1 нА. Как видно из представленного рисунка, мощность, уносимая излучением достигает значения подводимой зондом только при температуре около 1900 К. Такие температуры



чаще всего несовместимы с устойчивостью образца. При меньших значениях температуры, обычно наблюдаемых в условиях рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа, охлаждение анализируемого микрообъема за счет излучения с поверхности мишени не является значимым фактором.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Правительства Калужской области № 23-21-10069, <https://rscf.ru/project/23-21-10069/>.

Библиографические ссылки

1. Амрастанов А.Н., Кузин А.Ю., Митюхляев В.Б., Серегина Е.В., Степович М.А., Тодуа П.А., Филиппов М.Н. Тепловое воздействие электронного зонда при рентгеноспектральном наноанализе // Измерительная техника. – 2017. – № 6. – С. 13-15.
2. Кузин А.Ю., Степович М.А., Митюхляев В.Б., Тодуа П.А., Филиппов М.Н. Тепловые эффекты при низковольтном электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализе с нанометровой локальностью // Измерительная техника. – 2016. – № 10. – С. 27-29.
3. Амрастанов А.Н., Серегина Е.В., Степович М.А., Филиппов М.Н. Оценка нагрева поверхности полупроводниковой мишени низкоэнергетичным электронным зондом // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2018. – № 8. – С. 48-52.

Влияние наноразмерных ионитов на аналитический сигнал атомной эмиссии в спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Хамизов Р.Х.¹, Долгоносов А.М.¹, Фокина О.В.², Колотилина Н.К.¹

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва

²Научно-производственное предприятие АО “НПП” Радий”, г. Москва

khamiz@mail.ru

Известно, что стабильно высокий аналитический сигнал в АЭС-ИСП достигается при умеренных концентрациях кислоты (чаще, 0.1-0.5 М HNO₃) в анализируемых пробах. При недостаточном ее содержании в растворе может нарушаться стабильность форм нахождения аналитов, в том числе за счет гидролиза и сопутствующих процессов. Экспериментальные исследования на современных приборах, проведенные для 45 элементов катионной природы в специально приготовленных однокомпонентных и смешанных растворах с суммарными концентрациями кислоты в анализируемых пробах 10⁻⁴ – 10⁻³ г-моль/л показывают, что величина аналитического сигнала может снижаться в 3-5 раз по сравнению с соответствующими величинами при анализе проб с концентрацией в них 0.1 М HNO₃.

Добавка в анализируемые пробы микроколичеств наноразмерного катионита делает аналитический сигнал атомной эмиссии постоянным и равным или превышающим наибольшее его значение при оптимальных условиях анализа растворов[1]. Предлагаемый подход весьма прост в реализации: в пробу, подаваемую на распыление, дозируют чрезвычайно малое количество гидрозоль глубоко очищенного наноразмерного катионообменника в водородной форме. В пределе в пробу объемом 10 мл дозируют 2 мг катионита, а именно: в 9.9 мл пробы добавляют 100 мкл гидрозоля, содержащего нанокатионит в расчете на концентрацию функциональных групп, равную 80 мМоль/л). Исследования также показали, что приготовленные пробы с нанокатионитом, в отличие от обычных проб, можно хранить в течение нескольких месяцев, при этом эмиссионный сигнал остается стабильным и высоким.

Предложена математическая модель стабилизации аналитического сигнала и повышения чувствительности атомно-эмиссионного анализа, основанная на физических представлениях о ионообменной сорбции аналитов.

Библиографические ссылки

1. Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х., Колотилина Н.К., Патент РФ 2706720, Опубл. 20.11.2019

Использование окисленных УНМ для ИСП-МС определения РЗЭ в геологических образцах

*Хлуднева А.О., Захарченко Е.А., Жилкина А.В., Догадкин Д.Н., Тюрин Д.А, Колотов В.П. Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва
717nasta34@gmail.com*

Определение редкоземельных элементов (РЗЭ) в ультраосновных горных породах затруднено тем, что их содержание менее 10^{-7} % и чувствительности инструментальных методов, даже таких как МС-ИСП, часто недостаточно. Возможное решение проблемы – включение в процедуру анализа стадии предварительного сорбционного концентрирования с использованием углеродных наноматериалов (УНМ). Их исследование в качестве сорбентов представляет значительный практический интерес, т.к. для всех УНМ, обладающих различными формами и физическими свойствами, характерна большая удельная поверхность и высокопористая структура. Известно, что основным механизмом сорбционного извлечения РЗЭ является комплексообразование ионов металлов с карбоксильными и другими кислородсодержащими функциональными группами (ФГ), присутствующими в УНМ. Увеличить количество ФГ, а, следовательно, и эффективность извлечения элементов, можно путем окисления УНМ неорганическими кислотами или смесями кислот.

Для получения окисленных наноматериалов использовали цилиндрические короткие углеродные нанотрубки “G-183” и мезопористый углерод МПМ (“НаноТехЦентр”, Тамбов). Процесс окисления “G-183” и характеристики полученных окисленных форм нанотрубок приведены в работе [1]. В данной работе было проведено окисление МПМ, удельная поверхность которого в 10 раз превышает удельную поверхность нанотрубок G-183. Для окисленных форм УНМ получены сравнительные данные о структуре, химической чистоте, количестве функциональных и доли карбоксильных групп в них, а также данные о сорбционной ёмкости. Оценку сорбционной способности проводили на стандартных растворах для градуировки ICP-MS-68A-100 Solution A и B.

Табл. 1 Условия окисления и содержание функциональных групп в УНМ

УНМ	Суд, м ² /г.	Условия окисления	С _{функц. гр.} , ммоль/г	С _{карб. гр.} , ммоль/г	Ёмкость La, мг/г
G-183	3000-3200	HNO ₃ (конц.), 95-105°С, 8 ч.	1,1	1,0	83
МПМ	≥270		7,1	6,9	95

На примере стандартного образца ультраосновной горной породы ДВМ (дальневосточный меймечит, 50 мг) с содержанием MgO до 30%, РЗЭ 0,09–18 мкг/г, оценена возможность использования окисленных УНМ при определении РЗЭ в геологических образцах. Сорбционное извлечение РЗЭ проводили в растворе с pH 2, время контакта сорбента и пробы 2 часа. Элементы определяли на квадрупольном масс-спектрометре X Series II (Thermo Scientific) в растворах после кислотной минерализации сорбента в микроволновой системе (MARS-5, СЕМ).

Полученные результаты показали, что окисленные УНМ могут быть использованы для разработки методик определения РЗЭ в геологических образцах различного типа.

Библиографические ссылки

1. Огнев В. Е., Хлуднева А. О., Захарченко Е. А. и др. Химическое окисление и характеристика углеродных нанотрубок различного типа с целью повышения эффективности концентрирования РЗЭ для их последующего определения в геологических образцах // Ж. аналит. химии. 2023. Т.78. № 5. С. 405–419.

Аналитический контроль процесса получения чистой сурьмы спектральными методами

Цыганкова А.Р.^{1,2}, Гусельникова Т.Я.^{1,2}, Петрова Н.И.¹

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева (ИНХ СО РАН), г. Новосибирск*

²*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, г. Новосибирск*

alphiya@yandex.ru

Сурьма высокой чистоты используется в качестве донорной добавки для легирования германия и кремния. Полупроводниковые материалы на основе сурьмы AlSb, GaSb и InSb применяются в производстве ИК-детекторов, диодов и датчиков Холла. Селенид (Sb_2Se_3) и другие интерметаллические соединения сурьмы используются в фотодетекторах, батареях, устройствах памяти и т.д. Как собственный полупроводник, характеризующийся превосходными электрическими свойствами, теллурид сурьмы (Sb_2Te_3) широко применяется в качестве низкотемпературного термоэлектрического материала. На свойства и качество функциональных материалов на основе сурьмы влияют примесные элементы и уровень их концентраций.

Для применения сурьмы в полупроводниковой и электронной технике содержание технологически-важных примесей Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Se, Si, Sn, Te, Zn не должно превышать $n \times 10^{-5}$ - $n \times 10^{-3}$ мас. % [1]. Список контролируемых примесей и уровень их содержания определяют выбор инструментального метода анализа. Контроль степени чистоты металлов целесообразно проводить с помощью многоэлементных методик анализа, обеспечивающих низкие пределы обнаружения элементов-примесей [2, 3].

Для оперативного аналитического контроля технологии получения чистой сурьмы разработана методика многоэлементного атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП). Выбраны аналитические линии определяемых элементов с наименьшими спектральными влияниями. Изучено влияние концентрации матричного компонента (от 5 до 40 г/л) на аналитические сигналы элементов-примесей. Изменения условий возбуждения в плазме при различном содержании сурьмы в растворе и разной мощности ИСП оценили с помощью комплексного показателя жесткости. Показатель жесткости рассчитывали по отношению интенсивности ионной линии магния к атомной линии. Установили, что 40 г/л сурьмы в анализируемом растворе снижает показатель жесткости до 5%. Правильность разработанной методики подтверждена экспериментом «введено-найдено» и сравнением с результатами, полученными независимым методом – атомно-абсорбционной спектрометрией с электротермической атомизацией. Предложенная АЭС ИСП методика анализа сурьмы позволяет определять 58 элементов-примесей с пределами обнаружения $n \times 10^{-7}$ - $n \times 10^{-4}$ мас. %.

Библиографические ссылки

1. ГОСТ 1089–82. Сурьма. Технические условия. Методы анализа. М.: Изд-во стандартов, 2002. С. 1–8.
2. Гусельникова Т.Я., Цыганкова А.Р. // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 4. С. 429-436.
3. Лундовская О.В., Цыганкова А.Р., Орлов Н.А., Яцунов Ф.В. // Неорганические материалы, 2022, Т. 58, № 9, стр. 1024-1032.

Определение форм вхождения платины в катализаторах на основе оксида алюминия методом рентгенофлуоресцентного анализа

Чубаров В.М.¹, Финкельштейн А.Л.^{1,2}, Скорникова С.А.³, Подкорытова А.А.²

¹ *Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск*

² *Иркутский государственный университет, г. Иркутск*

³ *Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск*
chubarov@igc.irk.ru

Активность платиновых катализаторов, используемых для риформинга бензиновых фракций нефти, зависит как от размера частиц платины, которые представляют собой малополимерные кластеры (системы из нескольких атомов металла с различной степенью окисления платины), так и от количества ее ионных форм. Метод рентгенофлуоресцентного анализа широко используется для определения содержания активных элементов катализаторов. На параметры некоторых эмиссионных линий рентгеновского спектра оказывают влияние особенности химической связи, что позволяет использовать этот метод также для оценки валентного состояния элементов. В данной работе предложен способ оценки формы вхождения платины в катализаторах на основе оксида алюминия по интенсивностям линий L- и M-серий рентгеновского эмиссионного спектра.

Измерения спектров были выполнены с помощью волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра S4 Pioneer (Bruker AXS, Германия). Для аппроксимации спектров использовали псевдо-функцию Фойгта, представляющую собой линейную комбинацию функций Гаусса и Лоренца. Чувствительные к химической связи параметры, а также условия их измерения были выбраны с помощью образцов металлического платинного диска (Pt^0) и образца тетрахлорплатината калия $K_2[PtCl_4]$ (Pt^{II}). Соотношения интенсивностей далеко расположенных в спектре линий, а также некоторых линий L-серии спектра платины ($L\beta_2/L\beta_1$, $L\beta_{4,6}/L\beta_1$) слабо подвержены влиянию химической связи, однако для измеренных образцов отношение интенсивностей линий $PtL\alpha_2$ (9.365 кэВ) и $PtL\alpha_1$ (9.447 кэВ) отличалось на 10%; отношение интенсивностей, измеренных в пике (2.049 кэВ) и на склоне (2.044 кэВ) линии $Ma_{1,2}$ отличалось на 25%.

Эти отношения были рассмотрены в качестве аналитического параметра при анализе образцов катализаторов на основе оксида алюминия производства ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». Изучаемые образцы катализаторов представляли собой порошки с содержанием платины 0.29-0.39 % масс., которые готовили прессованием со связующим веществом на подложке из борной кислоты под усилием 100 кН. Измеренное отношение интенсивностей линий $PtL\alpha_2$ и $PtL\alpha_1$ для 7 образцов катализаторов составило 0.144 ± 0.0013 , что ближе к значению для металлической платины (0.145), чем к значению для тетрахлорплатината калия (0.131); соотношение интенсивностей, измеренных на склоне и пике линии $PtMa_{1,2}$ (0.457 ± 0.006) в катализаторах также ближе к значению для металлической платины (0.463), чем к значению для тетрахлорплатината калия (0.339). В изученных катализаторах платина находится преимущественно в форме близкой к Pt^0 .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00449, <https://rscf.ru/project/23-23-00449/>) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН

Определение форм вхождения палладия и платины в катализаторах на основе оксида алюминия рентгенофлуоресцентным методом

Чубаров В.М.¹, Финкельштейн А.Л.²

¹Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск

²Иркутский государственный университет, Иркутск

Катализаторы на основе оксида алюминия, содержащие металлы платиновой группы, в том числе платину и палладий, широко используются в химической и нефтехимической промышленности. Свойства катализаторов определяются как их элементным составом, так и формами вхождения элементов. Рентгенофлуоресцентный метод помимо традиционной задачи определения валового состава различных объектов (в том числе катализаторов), позволяет исследовать особенности влияния химической связи на некоторые параметры спектральных линий (энергию, форму, интенсивность). В литературе описаны примеры изучения эмиссионных рентгеновских спектров для исследования форм вхождения платины и палладия в металлах и некоторых соединениях этих элементов (как правило, комплексных солях). В данной работе исследована возможность применения рентгенофлуоресцентного метода для оценки форм вхождения платины и палладия в катализаторах на основе оксида алюминия, а именно определения формы элемента (металл или его комплексное соединение). Для образцов металлических палладия и платины, их солей и образцов катализаторов производства АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» изучены соотношения линий K- и L-серии рентгеновского эмиссионного спектра как потенциальные аналитические параметры при определении форм вхождения элементов.

Возможности спектрометрических методов анализа при определении элементного состава растений

Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Зак А.А.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск

shev@igc.irk.ru

Элементный состав растений, произрастающих в диких или контролируемых условиях, является отражением состояния окружающей их среды. В связи с этим анализ растительных материалов необходим при экологическом мониторинге, аналитическом контроле продуктов питания и лекарственного сырья, а также биогеохимических поисках полезных ископаемых.

Наиболее часто используемыми для этого аналитическими методами являются многоэлементные и производительные, такие как рентгенофлуоресцентная спектрометрия (РФС), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом / индуктивно связанной плазмой / лазером (АЭС-ДР, АЭС-ИСП, ЛАЭС), инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) и др. Развитие современных инструментальных методов направлено на снижение пределов обнаружения и расширение списка аналитов, а также на улучшение точности результатов анализа при сокращении временных затрат.

Однако всем существующим методикам присуще некая ограниченность, возникающая из принципов и возможностей самих аналитических методов, а также малой изученности элементного и биохимического составов растений. Отсюда возникают методические проблемы пробоотбора растений, механической и химической пробоподготовки, подбора операционных условий анализа, валидации методик для исследуемых растительных материалов.

Правильность и точность элементного анализа общепринято подтверждать балансowymi моделями, методом добавок, анализом сертифицированных стандартных образцов состава растений и с помощью результатов, полученных референтными аналитическими методами. Любой из подходов к контролю качества результатов трудоёмок и/или финансово затратен.

Использование балансовых моделей затруднительно из-за ограничения круга определяемых элементов одной методикой и требуется комбинация аналитических методов/методик для определения массовых долей более 30 макро- и микроэлементов. Метод добавок при определении больше пяти аналитов в рутинном анализе не рентабелен. Элементные составы растений разных видов значительно отличаются из-за их разных условий произрастания, а число полно охарактеризованных стандартных образцов растений в России крайне ограничено. Кроме этого, ни один аналитический метод, используемый для анализа растений, не может быть признан референтным.

В докладе рассмотрены возможности многоэлементных (РФС, МС-ИСП, АЭС-ДР, АЭС-ИСП, ЛАЭС) и моно-элементных (спектрофотометрии, атомно-абсорбционной спектрометрии, ИК-спектрометрии) методов на примере анализа сертифицированных стандартных образцов состава водных и наземных растений, в которых элементный состав представлен 63-68 химическими элементами, причем органические соединения составляют более 95 % мас., а содержания эссенциальных и потенциально токсичных элементов меняются от $n \times 10^{-5}$ до n % мас.

Синтез и исследования наноразмерных частиц оксидов железа, полученных в импульсном электрическом разряде подводной плазмы

Шипко М.Н.¹, Хлюстова А.В.², Степович М.А.³, Агафонов А.В.², Калажоков З.Х.⁴, Калажоков Х.Х.⁴, Сироткин Н.А.², Вирюс А.А.⁵, Костишин В.Г.⁶, Савченко Е.С.⁶

¹Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, г. Иваново

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново

³Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, г. Калуга

⁴Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик

⁵Институт экспериментальной минералогии им. Академика Д.С. Коржинского РАН, г. Черноголовка

⁶Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

michael-1946@mail.ru

Синтез оксидов железа при гомогенной нуклеации атомов железа и кислорода осуществляли в подводной плазме электрического разряда между двумя металлическими электродами Fe и NiCr, расположенными в дистиллированной воде. Подробное описание схемы установки для синтеза представлено в работах [1, 2].

Размер частиц, их фазовый и химический состав анализировали методами динамического рассеяния света, рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, мёссбауэровской спектроскопии. Магнитные свойства частиц: удельную намагниченность насыщения и коэрцитивную силу – измеряли при 300 К на вибрационном магнитометре в магнитном поле напряженностью 20 кЭ.

Синтезированные продукты не являлись однофазными и представляли собой смесь оксидов: α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, α -FeOOH, NiO, Cr₂O₃. Кроме того, на рентгенограммах присутствовали рефлексы, характерные для частично-замещенного магнетита, а также относящиеся к слоистой структуре.

Методами рентгеноструктурного анализа и мёссбауэровской спектроскопии показано, что основными фазами, лимитирующими свойства смеси, являются магнетит с частичным замещением ионов железа ионами никеля и хрома FeOOH, ε -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃. Содержание таких фаз и их морфология определяются силой тока разряда, длительностью процесса нуклеации, влияющими на степень замещения ионов железа в структуре магнетита, а также на распределение частиц по размерам.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-21-10069).

Библиографические ссылки

1. Агафонов А.В., Сироткин Н.А., Титов В.А., Хлюстова А.В. Подводная низкотемпературная плазма как инструмент синтеза неорганических наноматериалов // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67, № 3. – С. 271-280.
2. Хлюстова А.В., Сироткин Н.А., Агафонов А.В., Степович М.А., Шипко М.Н. О динамике развития и результатах действия электрического разряда в водной среде // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2023. – № .2 – С. 57-62.

Определение содержания Al, Fe и других компонентов в диатомите методом РСФА

Шихалева М.А., Абрамов А.В., Печищев И.В.

*Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург*

marisha.shikhaleeva@mail.ru

Разработана методика определения содержания Al, Fe и других компонентов в диатомите с помощью рентгенофлуоресцентного метода анализа. Полученная методика позволяет определить состав диатомита, применяемого в качестве носителя ванадиевых катализаторов при производстве контактной серной кислоты.

Диатомит представляет собой осадочную горную породу, состоящую преимущественно из панцирей диатомовых водорослей [1]. Благодаря своей пористой структуре, он нашел широкое применение в качестве носителя катализаторов, в том числе ванадиевых, применяемых в ходе производства контактной серной кислоты. Алюминий и железо, входящие в состав диатомита, оказывают существенное влияние на каталитическую активность ванадиевой контактной массы. При содержании примесей Al_2O_3 и Fe_2O_3 более 11 % снижается активность катализатора при $420^\circ C$ уже через 6 часов после начала испытаний [2]. Это объясняют тем, что алюминий и железо вступают в химическое взаимодействие с калием из активного компонента катализатора ($V_2O_5 \cdot K_2S_2O_7$) и, таким образом, «обедняют» его. Чем меньше содержание данных примесей, которое может регулироваться, в частности, отмывкой, тем заметнее эффект стабилизации активности. Соответственно, перед введением диатомита в процесс производства, очень важно провести контроль его химического состава.

Целью данного исследования являлось создание методики определения содержания алюминия, железа, а также тринадцати компонентов (Si, Na, Ca, Mg, Ti, P, Mn, V, Cr, Sr, Zn, K, Cl) в образцах диатомита.

Методика разрабатывалась с использованием волнодисперсионного спектрометра ARL ADVANT'X 4200. В процессе исследования было приготовлено 10 градуировочных образцов методом синтеза из индивидуальных веществ, была разработана методика пробоподготовки способом прессования, были выбраны условия возбуждения и регистрации аналитического сигнала для каждого исследуемого элемента, построены градуировочные зависимости и оценены метрологические характеристики методики.

Библиографические ссылки

1. Технология катализаторов и адсорбентов: тексты лекций для студентов специальности 1–48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1–48 01 01 01 «Технология минеральных удобрений, солей и щелочей» / Л. С. Ещенко. – Минск: БГТУ, 2015. – 167 с.
2. Пат. 2134158 Российская Федерация, МПК В 01 J 37/04, 23/22. Способ приготовления катализатора конверсии SO_2 в SO_3 [Текст] / Манаева Л. Н., Малкиман В. И.; заявитель и патентообладатель Манаева Л. Н., Малкиман В. И. – № 98102344/04; заявл. 10.02.1998; опубл. 10.08.1999. 9 с.

Разработка методики определения массовых долей оксисульфидов в марганцовистой стали методом искровой атомно-эмиссионной спектроскопии

Якубенко Е.В.¹, Пробенкова Э.А.², Орехова Ю.Н.¹, Ермолаева Т.Н.²

¹ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», г. Липецк

²Липецкий государственный технический университет, г. Липецк

alyenka13@yandex.ru

Для количественной оценки уровня неметаллических включений (НМВ) типов Al_2O_3-MnS , $Al_2O_3-MnS-MgO$, $Al_2O_3-MnS-CaS$, $Al_2O_3-CaO-CaS$, $Al_2O_3-CaO-MgO-CaS$, ухудшающих пластические свойства стали, используется электронный микроскоп, оснащенный приставкой для электронно-зондового микроанализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (СЭМ с ЭДС). Продолжительность сканирования поверхности образца при реализации СЭМ с ЭДС для оцениваемой площади около 200 мм² примерно 13-17 часов. Поэтому разработка методик для экспрессной оценки уровня НМВ особенно актуальна.

В настоящее время наиболее перспективным для количественного определения НМВ является метод искровой атомно-эмиссионной спектроскопии (ИАЭС). В работе использовали спектрометр ARL iSpark модели 8860 («Thermo Fisher Scientific», Швейцария), оснащенный программным обеспечением OXSAS с программной опцией Spark-DAT, позволяющей обрабатывать спектры единичных искр. Объемную долю оксисульфидов определяли на СЭМ серии MIRA3 («TESCAN», Чехия) с ЭДС детектором модель ULTIM MAX и программным пакетом AZtec 5.0 («OXFORD Instruments», Англия).

На примере оксисульфида типа $Al_2O_3-MnS-MgO$ с применением тестовой статистики Стьюдента исследовано влияние номера и количества обрабатываемых искр, времени задержки измерения на величину аналитического сигнала. Предложено 12 различных алгоритмов учета искр в диапазоне от 1 до 3160 искры и 15 алгоритмов учета времени задержки измерения в диапазоне 0 - 170 мкс шагом 10-20 мкс. Наименьшие значения критерия Стьюдента $t_{и}=0,255$ ($N_{и}=12$, $n=10$, $P=0,95$) и $t_{в}=0,010$ ($N_{в}=15$, $n=10$, $P=0,95$) получены для искрового окна шириной 1200 искр (начало учета с 500 искры, окончание учета на 1700 искре) и времени задержки интегрирования 130 мкс.

С применением стандартных образцов (СО) РГ 28а, ИСО 004, ИСО УГ2л, ИСО УГ 3л, ИСО УГ8л, ИСО УГ102, ИСО УГ(112-114), ИСО УГ117, ИСО УГ(124-125), УГ82, УГ88, УГ91, УГ95, С 042, СОП 50, NCS НС 11717а-(5-6) улучшены параметры градуировочных функций для определения Mn, S, Al и Ca. Внесение дополнительных точек на графики позволило увеличить коэффициенты корреляции до 0,999 для Mn и до 0,954 для S, а также коэффициенты чувствительности определения Al до 1,6753 (в диапазоне 0,0001 - 0,094 %) и Ca до 391,7116 (в диапазоне 0,00001 - 0,0026 %).

Предложено 4 различных варианта псевдо-формул для количественной оценки НМВ, отличающихся набором и величиной переменных. Для определения массовых долей оксисульфидов статистически обоснована псевдо-формула вида $X_{AxOy-BS} = (C_A \cdot K_{AxOy} + C_B + C_S) \cdot ABSiRatio \cdot 0,5$, обязательными компонентами которой являются массовые доли элементов, составляющих включение.

Разработанная методика апробирована на 9 образцах проката марганцовистой стали ($N=3$, $n=10$, $P=0,95$), предварительно охарактеризованных по уровню НМВ методом СЭМ с ЭДС. Экспериментальные значения критерия Стьюдента образцов составляют 0,101 - 2,822 и не превышают табличного значения $t_{табл} = 4,30$, что подтверждает отсутствие систематической погрешности и правильность результатов.

IV МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Количественное определение 150 метаболитов в плазме крови человека методом ВЭЖХ-МС/МС

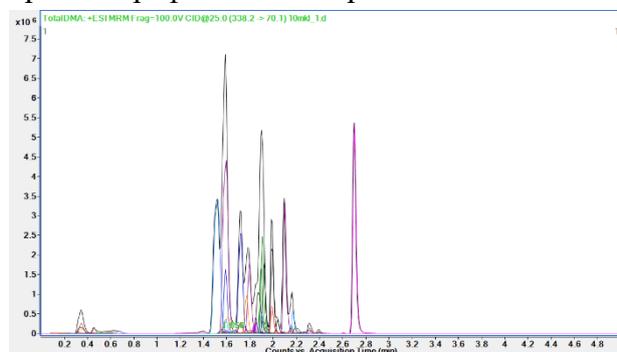
Басханова С.Н., Москалева Н.Е., Апполонова С.А.

Лаборатория фармакокинетики и метаболомного анализа, Сеченовский Университет, г. Москва,

sabina.baskhanova@mail.ru

Метаболом представляет собой совокупность низкомолекулярных соединений, являющихся продуктами обмена веществ. Исследование метаболомного профиля, отражающего физиологические и патофизиологические процессы в организме человека, способно помочь в диагностике заболеваний, а также в выявлении предрасположенности к ним. Это связано с тем, что при развитии патологии концентрации тех или иных метаболитов, называемых биомаркерами, существенно изменяются. В частности, кардиометаболические изменения у пациентов с сердечно-сосудистыми заболеваниями сопровождаются изменением концентрации некоторых аминокислот, ацилкарнитинов, диметиларгининов и продуктов триптофанового метаболизма [1]. Таким образом, для проведения диагностики сердечно-сосудистых заболеваний необходимо количественное определение метаболитов, проводимое, как правило, при помощи хромато-масс-спектрометрии. Это обусловлено высокой точностью, чувствительностью и селективностью метода. Однако одной из главных трудноразрешимых задач в проведении анализа является разработка методики, позволяющей качественно и количественно идентифицировать большое количество соединений с варьирующими физико-химическими свойствами.

В ходе данного исследования был разработан аналитический подход для высокочувствительного и селективного определения 150 метаболитов в плазме крови методом ВЭЖХ-МС/МС (Рис.1). Определяемые соединения представлены аминокислотами, диметиларгинами, ацилкарнитинами, органические кислотами, витаминами, нуклеотидами и продуктами катаболизма триптофана. Для их разделения и последующего детектирования использовали обращенно-фазовую высокоэффективную хроматографию в сочетании с тандемным масс-спектрометрическим детектором Agilent 6470. Пробоподготовка включала в себя осаждение белков плазмы крови дилуентом, состоящим из метанола и соответствующих дейтерированных стандартов, и последующего разбавления надосадочной жидкости подвижной фазой. Для лучшего хроматографического разделения аминокислот дополнительно использовалась



derivatization with phenylisothiocyanate, which reacts with free amino groups. Optimized conditions for gradient elution, mobile phase composition, and mass spectrometry parameters allowed for high selectivity and sensitivity of the developed methodology.

Рис.1. Масс-хроматограмма 150 метаболитов в плазме крови.

Библиографические ссылки

1. Moskaleva NE, Shestakova KM, Kukhareno AV, Markin PA, Kozhevnikova MV, Korobkova EO, Brito A, Baskhanova SN, Mesonzhnik NV, Belenkov YN, Pyatigorskaya NV, Tobolkina E, Rudaz S, Appolonova SA. Target Metabolome Profiling-Based Machine Learning as a Diagnostic Approach for Cardiovascular Diseases in Adults. *Metabolites*. 2022 Nov 27;12(12):1185.

Использование спектральных методов для оценки полярности неподвижных фаз для газо-жидкостной хроматографии

Бекетов В.И.¹, Зоров Н.Б.¹, Бельков М.В.², Першукевич П.П.², Ланин С.Н.¹,
Нестеренко П.Н.¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва

²Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь
p.nesterenko@phys.chem.msu.ru

Одной из наиболее важных характеристик хроматографических колонок для ГЖХ является селективность неподвижной фазы (НФ), которую нередко ассоциируют с полярностью. Понятие полярности соединений, включая НФ для ГЖХ является достаточно противоречивым, и, поэтому, сложным для количественной оценки. Основная сложность такой оценки заключается в многообразии взаимодействий (ориентационные, индукционные, донорно-акцепторные и др.) между сорбатом и сорбентом, которые можно рассматривать как полярные, и отсутствия модельных соединений, для которых характерен строго определенный тип таких взаимодействий. Соответственно, существует большое количество методов определения полярности соединений и шкал полярности.

В ГЖХ для определения полярности НФ используют трудоемкие методы Роршнайдера и Мак Рейнольдса, в основе которых лежит измерение удерживания модельных сорбатов с различными свойствами с последующим усреднением результатов или использованием относительных величин удерживания. Более точным следует признать определение полярности от противоположного, то есть измерение гидрофобности НФ, которая может быть количественно определена из удерживания гомологов *n*-алканов или *n*-алкильных производных с одинаковой функциональной группой (хлоро-, гидроксид-, нитрил- и т.д.). Возможной альтернативой вышеупомянутым трудоемким и времязатратным методам являются спектральные методы с применением различных фотометрических и флуоресцентных индикаторов. В данном случае величина сдвига максимума поглощения или светоиспускания, характеризует полярность НФ. Реже используется изменение интенсивности флуоресценции для отдельно выбранных полос. В работе приведены результаты по выбору перспективных индикаторов, с наиболее выраженными и характеристическими изменениями спектров поглощения и испускания в зависимости от полярности органических растворителей, а также методик для измерения свойств НФ для ГЖХ и сравнению полученных результатов с известными данными по полярности НФ.

Сделана попытка оценить полярность НФ для ГЖХ на основании модели молекулы растворенного вещества - диполя, помещенного в сплошную среду с однородной диэлектрической проницаемостью. Показано, что эмпирические модели, основанные на положении спектров поглощения/флуоресценции индикаторных соединений лучше коррелируют с количественной мерой полярности НФ, выраженной через сумму констант Мак-Рейнольдса.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-53-0025 Vel-a и белорусского гранта БРФФИ-РФФИ № Ф20Р-190.

Целевой хроматомасс-спектрометрический анализ в оценке физиологического статуса человека

Беляков М.В., Ленинский М.А., Каракашев Г.В., Савельева Е.И.

*Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека,
г. Санкт-Петербург*

beliakov@gpech.ru

Определение специфики возрастных изменений у работников, подверженных воздействию факторов, вызывающих профессиональную патологию, является основой своевременной диагностики, заключающейся в мониторинге содержания в биологических жидкостях биомаркеров функционального состояния. Метод жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС/МС) широко используется для решения подобных задач. Однако, зачастую комплексная оценка состояния организма требует одновременного определения в биопробах концентраций десятков соединений различной химической природы, определение которых в разной степени подвержено влиянию матричных эффектов. В связи с этим, важной задачей является поиск возможностей разработки комплексной процедуры прецизионных измерений концентраций биомаркеров в рамках целевого метаболомного анализа методом ВЭЖХ-МС/МС.

Разработана и валидирована ВЭЖХ-МС/МС методика, позволяющая определять содержание одновременно большой группы биомаркеров функционального состояния человека в двух различных биологических матрицах - моче и плазме крови. Методика охватывает определение вторичных продуктов метаболизма АТФ, маркеров энергетического обмена, катаболизма жирных кислот, пуринового метаболизма, миофибриллярного протеолиза и нейропередачи, - всего более 20 соединений в диапазоне молекулярных масс от 100 до 300. В качестве целевых аналитов выступают биогенные вещества, базовые концентрации которых в биоматрицах могут различаться значительно: до 3-х порядков и более. Несмотря на различающиеся физико-химические свойства аналитов, применение единого внутреннего стандарта – дейтерированного мельдония, позволило существенно повысить точность измерений относительно метода внешнего стандарта. Сложность комплексного анализа обусловлена различным уровнем ионной супрессии, определяющейся как структурой соединений-биомаркеров, так и составом биологических матриц. Оптимизация масс-спектрометрических параметров имеет особенно важное значение для измерения концентрации биомаркеров функционального состояния в плазме крови, где на фоне влияния матричных эффектов требуется измерение значительно более низких концентраций аналитов, чем в моче. Методика апробирована в биоаналитических исследованиях, направленных на комплексную оценку состояния здоровья пожилых людей, ранее в течение многих лет работавших на химическом производстве.

Работа поддержана средствами гранта РФФИ 22-15-00428.

Метаболическое профилирование карбоновых и аминокислот в биологических жидкостях пациентов с диагнозом эндометриоз методами жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии

Бессонова Е.А., Арасланова А.Т., Лазаретова А.Д., Карцова Л.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, г. Санкт-Петербург

Lena_pol@inbox.ru

Использование омик-технологий открывает большие перспективы для изучения метаболических процессов, наблюдаемых при таком сложном заболевании, как эндометриоз. Эндометриоз – одно из самых распространенных заболеваний женской репродуктивной системы, точная этиология которого до сих пор неизвестна. Это обусловлено в первую очередь сложностью клинической картины и схожими симптомами с другими гинекологическими заболеваниями. В связи с этим, поиск надежных потенциальных неинвазивных биомаркеров для ранней диагностики эндометриоза остается крайне актуальной задачей. Для получения и исследования метаболомного профиля широко применяется такой высокочувствительный и информативный метод как хроматомасс-спектрометрия. Опубликованная информация о биомаркерах эндометриоза (среди которых упоминаются карбоновые кислоты, аминокислоты, нуклеотиды и др.) весьма противоречива и требует дальнейшего тщательного изучения. Целью данного исследования явилось получение и изучение характеристических профилей аминокислот и короткоцепочечных алифатических кислот в сыворотке крови больных с эндометриозом и с миомой матки с применением методов хромато-масс-спектрометрии для выявления их диагностической значимости для данных заболеваний.

В работе предложены аналитические подходы для высокочувствительного и селективного определения низкомолекулярных жирных кислот методом ГХ-МС и аминокислот методом ВЭЖХ с диодно-матричным детектированием в образцах сыворотки крови больных с диагнозом эндометриоз. Выбраны условия селективного определения 23 аминокислот методом ОФ ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием в виде производных с дансилхлоридом и выявлены основные факторы, влияющие на параметры их разделения (рН подвижной фазы, природа растворителя и буферного раствора, профиль градиентного режима). Определение короткоцепочечных жирных кислот проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС). Показано, что традиционное ГХ-определение метаболитов в форме силильных производных не обеспечивает требуемой чувствительности: высокая летучесть производных уже на стадии пробоподготовки приводила к значительным потерям и невозпроизводимости. Оптимизированы условия определения органических кислот без дериватизации методом ГХ-МС на полярной неподвижной фазе. На модельных системах выбраны схема подготовки сыворотки крови к анализу (осаждение белков и очистка от липидов) и условия селективного разделения аналитов (температурный градиент 70-230⁰С). Проведена оценка метрологических характеристик. Разработанные подходы обеспечили получение характеристических профилей органических кислот в сыворотках крови больных с эндометриозом и миомой матки (в качестве контроля) с последующей хемометрической обработкой для выявления потенциальных биомаркеров заболевания.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №19-13-00370. Выражаем благодарность Ресурсному центру «Методы анализа состава вещества» Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.

Исследование влияния радиационного воздействия на структурные характеристики белка жидкостной хроматомасс-спектрометрией высокого разрешения

Браун А.В.¹, Близнюк У.А.^{2,3}, Борщеговская П.Ю.^{1,2}, Ипатов В.С.³, Хмелевский О.Ю.², Черняев А.П.^{2,3}, Родин И.А.¹

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва*

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, г. Москва*

³*Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, г. Москва*

avbraun@yandex.ru

Одной из главных задач пищевой промышленности является увеличение сроков хранения продуктов питания при сохранении их питательной ценности и безопасности. В качестве эффективного метода, позволяющего подавить рост патогенных и условно патогенных микроорганизмов, приводящих к порче продукта, без применения химических веществ и повышения температуры тканей, применяется обработка продуктов питания ионизирующим излучением. Радиационная обработка пищевых продуктов проводится гамма-излучением, генерируемым электронными ускорителями с различной энергией. При обработке продуктов питания может измениться химический состав пищевой продукции, произойти перестройка структур молекул, измениться их функциональные и физико-химические свойства. Пищевая промышленность заинтересована в поиске новых биологически безопасных и экономически выгодных методов обработки, которые позволят в большей степени сохранять питательные качества обработанных продуктов, в частности целостность белков. В связи с этим важной является задача исследования влияния радиационного воздействия на структурные характеристики белков, входящих в состав пищевых волокон, в частности белка бычьего сывороточного альбумина.

Проведено изучение влияния радиационного воздействия на структурные характеристики белка бычьего сывороточного альбумина (БСА) в водном растворе путем идентификации уникальных пептидов доменных структур белка с использованием жидкостной хроматомасс-спектрометрии высокого разрешения.

Разработан и апробирован в водных образцах бычьего сывороточного альбумина способ идентификации и количественной оценки содержания активной формы БСА с использованием ферментативного гидролиза трипсином методом ВЭЖХ—МС/МС высокого разрешения, который характеризуется высокой чувствительностью (0,5 мкг/мл БСА) и специфичностью при изучении влияния радиационного облучения на структурные характеристики белка. Впервые получены данные о влиянии ускоренных электронов с энергией 1 МэВ на структурные характеристики белка в растворе БСА, облученном при средней мощности 18,53 Гр/с в дозах 0,3 кГр, 0,6 кГр, 1 кГр, 4 кГр, 8 кГр и 20 кГр. Показано, что при облучении в дозах 0,3 кГр, 0,6 кГр и 1 кГр происходит денатурация белка в растворе БСА и содержание активной формы белка уменьшается в три раза по сравнению с контрольными образцами. При облучении в больших дозах наблюдается дальнейшее снижение содержания нативной формы БСА в растворе, а при дозе 20 кГр ни один из уникальных пептидов обнаружен не был.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта №22-63-00075.

Определение соматотропина хромато-масс-спектрометрическими методами анализа

*Булгаков Т.В., Ишутенко Г.В., Полосин А.В., Постников П.В., Мочалова Е.С.
Национальная антидопинговая лаборатория (институт)
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (НАДЛ МГУ), г.
Москва
nodoping@dopingtest.ru*

22 ноября 2021 года Правительство Российской Федерации выпустило постановление N 2003 «О внесении изменений в постановление Правительства Российской Федерации от 29 декабря 2007 г. N 964» которым включила "Соматотропин (гормон роста, СТГ)" в Список сильнодействующих веществ от 29 декабря 2007 года N 964 "Об утверждении списков сильнодействующих и ядовитых веществ для целей статьи 234 и других статей Уголовного кодекса Российской Федерации, а также крупного размера сильнодействующих веществ для целей статьи 234 Уголовного кодекса Российской Федерации".

Несмотря на то, что соматотропин является допингом и официально запрещён Олимпийским комитетом с 1989 года в соответствии со статьей (S2) «Пептидные гормоны, факторы роста, подобные субстанции и миметики» Всемирным Антидопинговым Агентством и Независимой Национальной антидопинговой организацией Российской Федерации, в исследовательских лабораториях все чаще возникает вопрос об идентификации данного гормона роста, а в Национальную антидопинговую лабораторию Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова (далее – НАДЛ МГУ) из различных государственных экспертных учреждений поступают запросы о предоставлении методических рекомендаций по исследованию объектов, содержащих соматотропин.

В литературных источниках указываются разнообразные методы исследований соматотропина: - спектрофотометрические (прямое спектрофотометрическое определение, метод Лоури, Метод Бредфорда); - хроматографические (обращенно-фазовая, нормально-фазовая, гель-фильтрационная, афинная, дифференциального иммуноанализа); физический метод капиллярно зонного электрофореза (CZE); методы хромато-масс-спектрометрии.

В настоящее время одним из распространённых методов исследования пептидов является сверхэффективная жидкостная хроматография высокого разрешения (СВЭЖХ-МСВР). Специфичность анализа СВЭЖХ-МСВР заключается в его превосходстве над иммунологическими методами и классической высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ) и обладает значительно более высокой производительностью, чем газовая хроматография-масс-спектрометрия (ГХ-МС).

На сегодняшний день, исходя из имеющейся информации, в РФ отсутствуют валидированные аккредитованные в национальной системе по аккредитации аналитические методики по определению соматотропина в фармацевтических субстанциях и в лекарственных формах. Учитывая значимость существующей проблемы, данная тематика исследований представляется весьма актуальной.

В данный момент НАДЛ МГУ проводит научно-исследовательскую работу: «Определение соматотропина хромато-масс-спектрометрическими методами анализа», разрабатывает методику определения соматотропина с дальнейшей ее метрологической аттестацией.

Нейронные сети в хромато-масс-спектрометрии

Буряк А.К.

*Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва
akburiak@mail.ru*

В докладе представлен литературный обзор и собственные данные авторов о применении нейронных сетей в хромато-масс-спектрометрии для предсказания величин удерживания с масс-спектров с целью построения структуры неизвестных и «известных неизвестных» соединений. В настоящее время применение нейронных сетей приобрело очень широкую популярность во многих отраслях науки, в том числе и в аналитической и физической химии при прогнозировании различных характеристик веществ. Индексы удерживания являясь аддитивными величинами так же являются подходящими объектами для предсказания их значений с помощью нейронных сетей. К настоящему времени точность предсказания индексов удерживания для неполярных неподвижных жидких фаз практически приблизилась к точности экспериментальных значений, для полярных неподвижных жидких фаз расхождения выше, что объясняется большей погрешностью экспериментальных данных и меньшим объемом эксперимента на таких фазах.

Более сложные проблемы возникают при предсказании масс-спектров. Причина этого в том, что известные закономерности фрагментации, хорошо соблюдающиеся для гомологических рядов либо определённых классов органических соединений не выполняются, когда происходит фрагментация сложных молекул, содержащих разные заместителей и фрагменты структуры.

Известен ряд коммерчески доступных программ, позволяющих предсказывать масс-спектры, вместе с тем, все они обладают известными недостатками. Их сравнение и рекомендации по дальнейшему развитию данной отрасли приведены в докладе.

Особое внимание должно быть уделено сочетанию хроматографических и масс-спектрометрических данных, поскольку совместное применение двух критериев существенно повышает надежность идентификации.

ГХ-МС и ВЭЖХ исследование компонентного состава субкритических водных экстрактов листьев *Rosmarinus officinalis* L.

Вдовина Г.И., Павлова Л.В.

Самарский национальный исследовательский университет имени академика

С.П. Королева, г. Самара

Galina-Vdovina@mail.ru

Розмарин лекарственный, или розмарин обыкновенный – многолетнее полукустарниковое и кустарниковое вечнозеленое растение рода Розмарин (*Rosmarinus*) семейства Яснотковые (*Lamiaceae*). Экстракт розмарина используется в пищевой и косметической промышленности, что обусловлено антимикробными свойствами, связанными с содержанием дитерпеновых фенолов и кверцетина. Как правило, для этих целей используют экстракт розмарина, полученный с помощью сверхкритического CO₂. В нашей работе было проведено изучение качественного состава субкритических водных экстрактов розмарина для оценки возможности их использования в производстве косметической продукции.

Экстракцию субкритической водой проводили в динамическом режиме температуре 130°C и 150°C и 170°C и давлении 5МПа. Экстракты отбирали с момента выхода системы на заданную температуру фракциями по 5 см³. Общий объем экстракта составил 25 см³.

Оценку эффективности извлечения компонентов в полученных экстрактах проводили методом реакционной газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием и дериватизацией БСТФА, а также методом ВЭЖХ.

Анализ полученных экстрактов розмарина показал, что максимальное извлечение нелетучих компонентов происходит в первые минуты экстракции. С ростом температуры извлечения увеличивается количество извлекаемых компонентов. Методом ГХ-МС было идентифицировано более 100 компонентов, принадлежащих различным классам. Доминирующими соединениями являются терпеновые соединения 1,8-цинеол, β-кариофиллен оксид, α-терпинеол, борнеол, линалоол, α-пинен, β-пинен, камфен, мирцен. В экстрактах также были обнаружены фенол, тимол, борнил ацетат, янтарная, глутаровая, лимонная, кофейная, коричная, феруловая, бензойная, хинная кислоты и углеводы. Методом ВЭЖХ в экстрактах был обнаружен кверцетин и витамин В1. Обнаруженные соединения позволяют предположить, что субкритические водные экстракты будут обладать антимикробными, противогрибковыми и антиоксидантными свойствами. В связи с этим можно рекомендовать использовать экстракты розмарина обыкновенного, полученные в среде субкритической воды, в качестве источника биологически активных соединений, основы для изготовления косметических продуктов, а также для получения новых форм лекарственных препаратов повышенной биодоступности.

Новые подходы для обнаружения алкилфосфонатов и их производных в биообразцах методами хромато-масс-спектрометрии

Вокуев М.Ф., Байгильдиев Т.М., Браун А.В., Рыбальченко И.В., Родин И.А.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва
vokuevmihail@mail.ru

Алкилфосфонаты представляют собой обширный класс фосфорорганических соединений, к которым относятся алкилфосфоновые кислоты, являющиеся низкомолекулярными продуктами гидролиза нервно-паралитических отравляющих веществ (ОВ). Основными представителями фосфорорганических ОВ являются такие высокотоксичные соединения как табун, зарин, зоман, VX и VR, которые при попадании в живые организмы фосфорилируют ацетилхолинэстеразу – белковый фермент, отвечающий за метаболизм ацетилхолина, регулирующего работу нервной системы. В организме или в объектах окружающей среды нативные ОВ с высокой скоростью гидролизуются до соответствующих эфиров метилфосфоновой кислоты (МФК), которые в свою очередь с меньшей скоростью трансформируются в МФК. Из-за своей токсичности НПОВ включены в список I запрещенных соединений конвенции ОЗХО, поэтому их производство, хранение, транспортировка и применение строжайшим образом запрещены. Несмотря на это за последние годы участились случаи нарушения конвенции, связанные с применением НПОВ, поэтому разработка высокочувствительных подходов к обнаружению маркеров применения приобретает особую актуальность.

Целью данной работы являлась разработка новых способов обнаружения и определения маркеров применения фосфорорганических ОВ (алкилфосфоновых кислот (АФК) и алкиловых эфиров МФК) в биообразцах растительного и животного происхождения.

В рамках работы разработаны и валидированы подходы для определения АФК и АМФК в моче, почве, растениях в режиме жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией. Достигнутые пределы обнаружения АФК и АМФК составили от 0,1 нг/мл.

Влияние сопутствующих заболеваний на профиль летучих органических соединений, входящих в состав выдыхаемого воздуха пациентов с раком легких

Гашимова Э.М.¹, Темердашев А.З.¹, Порханов В.А.², Поляков И.С.², Перунов Д.В.²

¹*Кубанский государственный университет, г. Краснодар,*

²*Научно-исследовательский институт – Краевая клиническая больница № 1*

им. С. В. Очаповского, г. Краснодар

elina.gashimova@yandex.ru

Диагностика рака легких по выдыхаемому воздуху – весьма перспективное направление развития медицины, так как внедрение подобных процедур помогает значительно увеличить диагностический охват за счет простоты как самой процедуры анализа, так и отсутствия дополнительных требований к стерильности оборудования и квалификации медицинского персонала и позволяет выявлять заболевания на ранних этапах, что может значительно увеличить эффективность и сократить срок курса лечения.

Помимо рака легких активно изучается возможность диагностировать и другие легочные заболевания, такие как астма, хроническая обструктивная болезнь легких (ХОБЛ), муковисцидоз, COVID 19 и другие. В связи с тем, что анализ выдыхаемого воздуха может быть применим к различным заболеваниям, довольно часто можно наблюдать пересекающийся перечень предполагаемых биомаркеров для диагностики разных заболеваний, в то же время в различных исследованиях перечень предполагаемых биомаркеров для одного и того же заболевания, например, рака легких, существенно отличается. Одной из причин может быть тот факт, что многие пациенты помимо рака легких болеют и другими сопутствующими заболеваниями, что может сказываться на качестве создаваемых диагностических методов.

В настоящей работе исследовано влияние различных сопутствующих заболеваний на профиль ЛОС из выдыхаемого воздуха пациентов с раком легких с целью выявления предполагаемых веществ-кандидатов и их соотношений, изменяющихся в зависимости от наличия или отсутствия сопутствующего заболевания. Представлены результаты анализа выдыхаемого воздуха пациентов с раком легких, у которых помимо онкологии диагностированы хроническая сердечная недостаточность (ХСН), гипертония, ожирение, сахарный диабет и атеросклероз с использованием метода ГХ–МС.

Исследования проводились в рамках выполнения проекта Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22-13-20018 с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

Ионизация органических соединений, индуцированная лазерной плазмой, в режиме регистрации отрицательных ионов

Гречников А.А., Тимакова С.И., Кравец К.Ю., Симановский Я.О.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва

grechnikov@geokhi.ru

Метод ионизации химических соединений APLPI (Atmospheric Pressure Laser Plasma Ionization) основан на применении лазерно-индуцированной плазмы, образующейся в результате облучения металлической мишени наносекундными лазерными импульсами [1]. Воздействие плазмы на молекулы воздуха приводит к образованию вблизи точки фокусировки излучения области с высокой концентрацией первичных ионов и возбужденных молекул, которые затем обеспечивают “мягкую” ионизацию определяемых соединений в результате ионно-молекулярных взаимодействий.

Основные данные по оценке аналитических характеристик метода APLPI были получены ранее в режиме регистрации положительных ионов. В докладе представлены результаты исследования особенностей ионизации органических соединений в режиме регистрации отрицательных ионов. Исследованы и идентифицированы основные фоновые сигналы, соответствующие соединениям, которые синтезируются в воздухе в условиях воздействия лазерно-индуцированной плазмы. В качестве тестовых аналитов изучено более 50 соединений, принадлежащих к различным химическим классам. Показано, что в зависимости от физико-химических свойств определяемых соединений регистрируются различные виды отрицательных ионов. Можно выделить следующие основные каналы ионизации в методе APLPI: перенос протона с образованием депротонированных молекул; образование молекулярных ионов (анион-радикалов) и реакции присоединения с образованием аддуктов с анионами, синтезируемыми в воздухе при воздействии лазерно-индуцированной плазмы. Ряд соединений, в частности углеводороды, ионизируются путем предварительного окисления и последующего депротонирования.

Представлены результаты исследования параметров плазмы, создаваемой на поверхности металлической мишени при атмосферном давлении: спектр излучения, электронная температура, время существования плазмы. На основе полученных данных обсуждаются возможные механизмы образования отрицательных ионов.

Рассмотрена инструментальная реализация метода, основанная на сочетании ионного источника APLPI с времяпролетным масс-анализатором типа Q-TOF и орбитальной ионной ловушкой “Orbitrap”. На примере определения некоторых нитро- и хлорсодержащих соединений определены аналитические характеристики метода – воспроизводимость, пределы обнаружения, линейность градуировочных зависимостей. Проведено сравнение аналитических параметров при ионизации аналитов в воздухе и азоте.

Библиографические ссылки

1. Алимпиев С.С., Гречников А.А., Никифоров С.М. Новые подходы в лазерной масс-спектрометрии органических объектов // Успехи физ. наук. 2015. Т. 185, № 2. С. 207–212.

Применение матричного твердофазного диспергирования в сочетании с газовой хроматографией – масс-спектрометрией для определения бисфенола А в тканях пресноводных рыб

Губин А.С., Суханов П.Т., Кушнир А.А.

*Воронежский государственный университет инженерных технологий, г. Воронеж
goubinne@mail.ru*

Бисфенолы – большая группа соединений, относящихся к группе фенольных ксеноэстрогенов. Наиболее часто применяется бисфенол А (БФА). Он используется в производстве полимеров, тары для пищевой продукции, отвердителей. Наиболее широкое применение БФА находит в производстве поликарбоната. Отходы полимеров постепенно деградируют в окружающей среде, распадаясь до мельчайших частиц – микропластиков, которые попадают в почву, воду и донные отложения.

Из водной среды микропластики поглощаются микроорганизмами, при биodeградации в их организме происходит частичное высвобождение БФА, который является структурным аналогом 17β-эстрадиола. БФА взаимодействует с рецепторами 17β-эстрадиола, что приводит к эндокринным нарушениям и феминизации водной биоты.

Основной проблемой определения БФА в водной биоте являются матричные эффекты. Наибольшее влияние на результаты анализа оказывают жировые отложения. Они переходят в экстракт при извлечении как гидрофобными, так и гидрофильными растворителями. Поэтому для анализа предложен метод матричного твердофазного диспергирования, где сорбент добавляется сразу в матрицу исследуемого объекта. Для этого синтезировали магнитный сорбент, функционализированный гуматами ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-HA}$). В качестве источника гуматов применяли сапропель.

Рыбу измельчали до состояния фарша, помещали в агатовую ступку и добавляли сорбент $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-HA}$. Перетирали в течение 10 минут пестиком. Полученный комочек переносили в сосуд с гептаном и перемешивали 3 минуты. Прижимали к стенке сосуда неодимовый магнит, извлекали сорбент и отделяли взвесь фарша в гептане. Извлеченный $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-HA}$ помещали в 1 мл метанола и встряхивали 5 минут. Метанольный экстракт упаривали и проводили дериватизацию уксусным ангидридом. Определение проводили на хроматографе Agilent 7890B GC System с детектором масс Agilent 5977A MSD при следующих условиях: объем пробы – 1.0 мкл, деление потока 30 : 1, колонка HP-5MS UI (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), фаза – (5% фенил)-метилполисилоксан, газ-носитель – He (1.0 мл/мин), температура узла ввода пробы – 300°C, температура источника ионов масс-детектора – 250°C, программирование температуры: исходная температура – 150°C в течение 2 мин, далее увеличивали температуру со скоростью 10°C/мин до 280°C и удерживали ее 20 мин.

Определение ВФА проводили в мышечной ткани и печени тканях 7 видов речных рыб: толстолобик (*Hypophthalmichthys molitrix*), сазан (*Cyprinus carpio*), плотва (*Rutilus rutilus*), судак (*Stizostedion lucioperca*), лещ (*Abramis brama*), карп (*Cyprinus carpio carpio*) и окунь (*Perca fluviatilis*). Максимальная концентрация аналита установлена в печени окуня и составила 3.9 мкг/кг. Концентрации ВФА в мышечных тканях рыб приблизительно в 2 раза ниже.

Применение спектроскопии кругового дихроизма при анализе хиральности кристаллов ахиральных соединений

Гуськов В.Ю.¹, Мухаметзянов Т.А.²

Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа

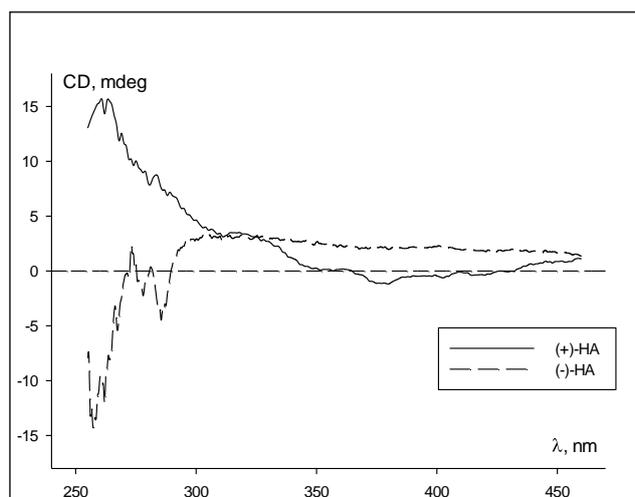
Казанский федеральный университет, г. Казань

GuskovVU@uust.ru

Спектроскопия кругового дихроизма нашла широкое применение при исследовании оптически активных объектов на предмет их гомохиральности. В частности, круговой дихроизм часто используют при анализе растворов аминокислот и пептидов. Однако применение данного метода при анализе твёрдых объектов зачастую связано со сложностями достижения достоверных измерений. Во многих случаях сходимость результатов параллельных измерений спектров неудовлетворительна. Всё это создаёт сложности при применении кругового дихроизма относительно изучения оптической активности твёрдых тел.

В настоящей работе были изучены спектры кругового дихроизма (КД) кристаллов гиппуровой кислоты и флороглуцина. Данные кристаллы являются энантиоморфными, т.е. представляют собой зеркальное отражение друг друга. При этом, кристаллы состоят из ахиральных молекул, представляя собой пример проявления супрамолекулярной хиральности. Подобные кристаллы ранее нашли применение в качестве перспективных хиральных неподвижных фаз для хроматографии. За счёт хирального распознавания при больших, чем в случае обычных хиральных селекторов, концентрациях, хиральное разделение на колонках на основе энантиоморфных кристаллов возможно при более высоких концентрациях, чем в случае классических хиральных неподвижных фаз.

Для получения спектров КД кристаллов использовали два подхода. В первом, готовили таблетку в КВг. Во втором, использовали оптически чистое в УФ-диапазоне вазелиновое масло. Массовая доля кристаллов в обоих случаях составляла 1%. Суспензия кристаллов в вазелиновом масле зажималась между двумя кварцевыми стёклами. Спектры КД снимались на спектрометре J-1500 (Jasco, Токио, Япония). Для записи спектров было использовано стандартное кюветное отделение. Использовалась кювета с длиной оптического пути 1 см. Спектры снимались относительно чистого носителя (таблетка с чистым КВг/чистое вазелиновое масло).



Полученные КД-спектры показали значимое отличие сигнала кругового дихроизма от нуля. Для гиппуровой кислоты максимум наблюдался при 260 нм, в то время как для флороглуцина – при 310 нм. Установлено, что удерживание энантиомеров в хроматографии на колонках на основе изучаемых хиральных кристаллов коррелирует со знаком сигнала на спектре кругового дихроизма: положительный сигнал соответствует большему удерживанию D-энантиомеров, и наоборот.

Рисунок. Спектры кругового дихроизма для кристаллов гиппуровой кислоты.

Работа выполнена за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 23-73-00119)

Оценка отношения стабильных изотопов углерода в методе газовой хроматографии с квадрупольным масс-спектрометром при ионизации электронным ударом

Данилов Д.А.¹, Хорькова А.Н.¹, Малышев А.Н.¹, Киселёва Д.В.^{1,2}

¹Уральский Федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

²Институт геологии и геохимии имени ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург

d.a.danilov@urfu.ru

Метод газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием и ионизацией электронным ударом признан «золотым» стандартом в области идентификации компонентов сложных смесей. Набор осколочных ионов, генерируемых источником ионов, позволяет с использованием библиотек масс-спектров достаточно точно идентифицировать вещество, особенно выделенное в процессе хроматографического разделения.

Однако ряд задач, определяемых современным развитием науки, остаются недоступными квадрупольным масс-анализаторам низкого разрешения. К таким задачам относится определение изотопных отношений стабильных изотопов, которые содержат интересную информацию для многих областей исследований. Работа посвящена оценке возможности использования получаемой масс-спектрометрической информации для определения соотношения изотопов углерода ^{12}C , ^{13}C . Предложено использование в качестве аналитического сигнала соотношение ионных токов осколочных ионов, обусловленных изотопным разнообразием углерода.

Измерения проводились с использованием хроматомасс-спектрометра Clarus 600 (Perkin Elmer) на колонке Elite-5ms (30м, 250мкм, 0,25мкм), температура интерфейса – 250°C. Источником ионов служил электронный удар 70 эВ, температура катода – 200°C. Объектами анализа служили археологические артефакты, в которых определялся жирокислотный состав органических остатков.

Предложенный подход позволяет проводить полуколичественную оценку изотопного соотношения стабильных изотопов углерода, что может служить дополнительным источником информации и способствовать выявлению «особенных» образцов без использования более дорогих систем, классически применяемых для измерения изотопных отношений.

Работа поддержана грантом РФФ № 22-18-00593

УВЭЖХ-МСВР изучение метаболизма секретагога гормона роста ибутаморена (МК-677) в моче человека

*Дмитриева Е.В., Темердашев А.З., Гашимова Э.М., Азарян А.А.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
catherine_dmitrieva@outlook.com*

Ибутаморен (МК-677), разработанный компанией Merck, является секретагогом гормона роста непептидной природы, приводит к увеличению уровня гормона роста с высокой специфичностью. Данное соединение обладает низкой молекулярной массой и пероральной биодоступностью с увеличенным временем полувыведения. Благодаря заявленным эффектам, возможно употребление ибутаморена профессиональными спортсменами, поэтому он внесен в перечень запрещенных к употреблению препаратов Всемирного антидопингового агентства (категория S2, пептидные гормоны и их рилизинг-факторы). С целью увеличения временного окна для обнаружения факта злоупотребления МК-677, необходим поиск метаболитов данного соединения в моче человека.

С применением метода ультра-высокоэффективной жидкостной хроматографии с квадруполь-времяпролетным масс-спектрометрическим детектированием изучен метаболизм непептидного секретагога гормона роста МК-677 путем анализа образцов мочи человека, полученных в течение двух недель после однократного перорального употребления препарата. Подготовку проб к анализу осуществляли при помощи разбавления образцов и ферментативного гидролиза *E. coli* с последующей жидкость-жидкостной экстракцией. В результате проведенного анализа обнаружили как соединение в неизменной форме, так и его метаболиты, при этом детектирование гидроксильированного аналита возможно спустя 4 суток после однократного перорального употребления соединения, что делает его наиболее перспективной мишенью для детектирования.

Исследования проводились в рамках выполнения проекта Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22-13-20018 с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

Извлечение суперэкоотоксикантов из вод смесями растворителей для дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции при ГХ-МС определении

*Довгая П.А., Червонная Т.А., Мусорина Т.Н., Корпакова И.Г.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
cheta97@yandex.ru*

Полиароматические углеводороды (ПАУ) и полихлорированные бифенилы (ПХБ) относятся к классу суперэкоотоксикантов – генотоксическим веществам, обладающим химической устойчивостью к различным факторам окружающей среды, способностью к длительной миграции и аккумуляции в природных объектах. Контроль этих загрязнителей с учетом их физико-химических свойств, определяющих распределение аналитов в водных объектах, с применением эффективной пробоподготовки, в большей степени соответствующей принципам зеленой аналитической химии – актуальная задача для исследователей.

Дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция (ДЖЖМЕ) занимает приоритетное положение среди вариантов жидкостной микроэкстракции благодаря широким аналитическим возможностям. Однако при одновременном извлечении большого круга компонентов, обладающих различными физико-химическими свойствами, ее применение оказывается недостаточно эффективным.

Данное исследование посвящено разработке вариантов ДЖЖМЕ для извлечения широкого спектра аналитов, отличающихся структурно, а также по физико-химическим свойствам, с использованием смесей растворителей в качестве экстрагента и диспергирующего агента, при последующем хроматографическом определении.

В результате проведенных исследований для извлечения 20 ПАУ различной молекулярной массы предложено применение экстракционной системы, содержащей в качестве диспергирующего агента бинарную смесь ацетон:ацетонитрил, и хлороформ – в качестве экстрагента. Оптимизированы соотношения компонентов в смеси, подобраны условия дополнительного ультразвукового диспергирования. Для извлечения 22 ПХБ различной степени хлорированности подобран состав экстрагента на основе смеси хлорорганических растворителей, состав диспергирующего агента подобран с использованием трехфакторного дизайна эксперимента.

Анализ проводили с использованием хроматографической системы, оснащенной моноквадрупольным масс-спектрометрическим детектором «GCMS-QP2020» Shimadzu, Япония, при этом пределы определения ПАУ составили 3 – 6 нг/л, а ПХБ – 7.5 – 15 нг/л.

Исследования проводили в рамках проекта Госзадания Минобрнауки РФ № FZEN-2023-0006 с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета

Изучение селективности жидкофазной сорбции азотсодержащих гетероциклических соединений на гиперкарбе

Иванова Ю.П.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва

yu.p.ivanova@mail.ru

Высокоэффективная жидкостная хроматография является неотъемлемым инструментом современного анализа природных и синтетических соединений и находит применение в различных отраслях химии и смежных с ней науках: медицине, экологии, фармацевтике и т.д. Этот гибкий метод исследования позволяет эффективно разделять сложные многокомпонентные смеси веществ за небольшой промежуток времени и в мягких условиях, например, при комнатной температуре. Все эти преимущества, а также высокая селективность разделения, определяются реализуемыми в системе межмолекулярными взаимодействиями и зависят от всех участников хроматографического процесса [1]. Исследование влияния природы и строения молекул адсорбата на их удерживание при неизменном характере сорбента и элюента удобно рассматривать на примере азотсодержащих ароматических гетероциклов. Возможность варьирования числа и природы гетероатомов или присоединения фрагментов молекул с различными функциональными группами позволяет получать разнообразные структуры, которые находят успешное применение в качестве лекарственных препаратов широкого спектра действия, красителей, ингибиторов коррозии, биосенсоров и т.д.

Цель настоящей работы – установление влияния строения некоторых производных 1,2,4-триазола с окси- и гидроксигруппами, связанными с насыщенными или ароматическими углеводородными радикалами, на их хроматографическое удерживание и селективность разделения в условиях обращенно-фазовой хроматографии. Эксперимент проводился на жидкостном хроматографе *Agilent 1200* с УФ-спектрометрическим детектором при длине волны 254 нм. В качестве сорбента использовался гиперкарб, элюирование осуществлялось водно-ацетонитрильной смесью в различных объемных соотношениях. Установлено, что увеличение длины углеводородного радикала в гомологах даже на одно метиленовое звено существенно изменяет параметры сорбции, поскольку меняются и физико-химические характеристики соединений. Кроме того, наличие плоских фрагментов в молекулах адсорбата также способствует лучшему удерживанию гетероциклов в данной хроматографической системе, поскольку плоская поверхность углеродного сорбента благоприятствует контакту с ней, а поляризуемость дополнительно усиливает дисперсионные взаимодействия. Показано, что наблюдается селективность разделения *орто*- и *пара*-изомеров, при этом чем крупнее фрагмент заместителя у изомеров, тем она выше. Однако для изомеров с низкомолекулярными заместителями наблюдаются близкие значения таких физико-химических параметров, как объем молекулы, липофильность и поляризуемость. Отмечено проявление эффекта полярного удерживания при сорбции на гиперкарбе, связанного с электростатическими взаимодействиями между полярными молекулами адсорбатов и индуцированными зарядами на поверхности сорбента.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда по гранту (проект № 22-13-00266), предоставленного ИФХЭ РАН.

Библиографические ссылки

1. Иванова Ю.П., Иванов М.Ю., Буряк А.К. Математические модели динамических процессов адсорбции и тепломассопереноса в многокомпонентных смесях. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2022, 100 с.

Химическая модификация олигопептидов для их детектирования методами масс-спектрометрии МАЛДИ и ИЭР

Ильюшенкова В.В.¹, Зименс М.Е.², Топольян А.П.³, Борисов Р.С.^{2,3}

¹ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского (ИОХ РАН), г. Москва

² Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), г.Москва,

³ Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва
borisov@ips.ac.ru

Метаболомика - одно из наиболее быстро развивающихся направлений структурной биологии. Большую роль в метаболоме играют олигопептиды, формирующие пептидом организм. Работы последних лет показали, что состав пептидома может играть важную диагностическую роль при выявлении заболеваний различной природы [1]. В некоторых случаях особый акцент делается на наиболее простых низкомолекулярных соединениях этого класса - дипептидах, которые, могут являться, например, маркерами рака и болезни Альцгеймера. Фактически единственным высокочувствительным и экспрессным методом изучения состава пептидома является масс-спектрометрия в сочетании с различными методами ионизации и разделения смесей аналитов. Однако, при детектировании малых пептидов этим методом часто возникают проблемы, связанные с влиянием матричного эффекта и необходимостью обнаружения целевых сигналов в зашумленных низкомолекулярных областях масс-спектра. Один из распространенных подходов, направленных на устранение названных недостатков, основан на использовании дериватизации. Ранее нами был разработан способ химической модификации таких аналитов с образованием циклических производных со связанным зарядом (Схема 1). Эффективность этого подхода была продемонстрирована нами при анализе аминов и аминокислот, в том числе с использованием комбинации ТСХ/МАЛДИ-МС. В настоящей работе мы изучили возможность его применения для детектирования олигопептидов.

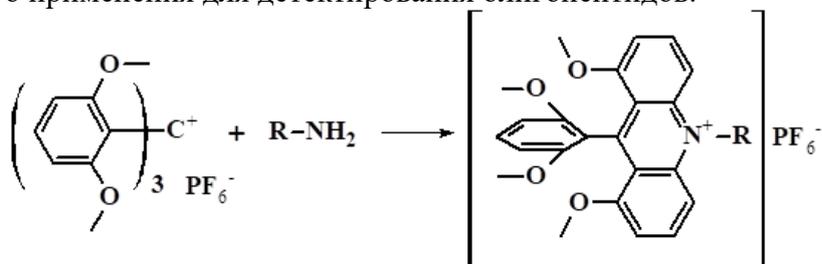


Схема 1.

Масс-спектры МАЛДИ и ИЭР продуктов дериватизации модельных соединений содержали интенсивные пики соответствующих катионов. Благодаря высокому массовому числу, целевые пики ионов располагаются в области, свободной от матричных шумов, а масс-спектры продуктов активации соударением этих ионов позволяет устанавливать аминокислотную последовательность. Сравнение пределов обнаружения для недериватизированных и модифицированных дипептидов показывает, что получение производных позволяет снизить эти величины на два порядка. Применение этого подхода при анализе реальных образцов крови человека позволило обнаружить ряд низкомолекулярных пептидов.

Библиографические ссылки

1. Заикин В.Г., Борисов Р.С. Масс-спектрометрия как важнейшая аналитическая основа ряда омиксных наук // Масс-спектрометрия. 2021. Т. 18, №1. С. 4-31.

Газовая хромато-масс-спектрометрия для анализа летучих органических соединений в облученных продуктах питания

Ипатова В.С.¹, Близнюк У.А.^{1,2}, Болотник Т.А.³, Борщевская П.Ю.^{1,2}, Родин И.А.³, Хмелевский О.Ю.², Черняев А.П.^{1,2}, Юров Д.С.¹

¹ Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, г. Москва

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, г. Москва, Российская Федерация

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, Российская Федерация

ipatova.vs15@physics.msu.ru

Летучие органические соединения (ЛОС) являются ответственными за специфический вкус и цвет мясной и рыбной продукции, а также мяса птицы. Образование и распад ЛОС происходит в результате различных реакций, включая окисление липидов, ферментативные процессы в результате метаболизма углеводов, белков и жиров, а также за счет продуктов жизнедеятельности микроорганизмов. Ионизирующее излучение снижает микробиологическую нагрузку на продукт, однако усиливает процессы перекисного окисления липидов, за счет свободно-радикальных реакций.

Коллаборация ученых НИИЯФ МГУ, Физического и Химического факультетов МГУ проводят исследования методом ГХ-МС по анализу образовавшихся ЛОС в охлажденной продукции животного происхождения (семга, говядина, индейка и курица) в результате проведения радиационной обработки. В связи с мировым трендом на использование в качестве источников ионизирующего излучения ускорителей электронов, которые позволяют варьировать параметры пучка, обработка проводилась на ускорителе непрерывного действия УЭЛР-1-25-Т-001 с максимальной энергией электронов 1 МэВ.

По результатам исследований установлено, что сразу после облучения наблюдается нелинейный рост концентрации большинства соединений, таких как альдегиды, спирты и кетоны, в диапазоне доз от 0.25 кГр до 10 кГр. Предложена математическая модель, основанная на двух конкурирующих процессах: распаде соединений и их накоплении за счет распада других низко- и высокомолекулярных соединений. Данная модель с высокой точностью описывает поведение ЛОС в различных продуктах сразу же после проведения радиационной обработки.

Найдены органические соединения – потенциальные маркеры радиационной обработки, не обнаруженные в контрольных образцах охлажденной мясной и рыбной продукции, концентрация которых возрастает с увеличением дозы облучения: Зметил-бутаналь для говядины; ацетон для индейки; гептаналь для семги. Для образцов индейки и говядины установлено увеличение концентрации альдегидов (гексаналь, гептаналь и пентаналь) от дозы облучения ускоренными электронами в течение первых четырех дней хранения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта №22-63-00075.

Микроэкстракция веществ растительного происхождения ионными жидкостями и глубокими эвтектическими растворителями с последующим анализом ВЭЖХ-МС

Карпицкий Д.А., Бессонова Е.А., Шишов А.Ю., Карцова Л.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, г. Санкт-Петербург

karpickiy_dim@mail.ru

Химическое разнообразие биологически активных веществ в растительных объектах и широкий концентрационный диапазон аналитов предъявляет особые требования к пробоподготовке, предшествующей хромато-масс-спектрометрическому анализу. В зависимости от конкретно решаемой аналитической задачи проводится целевое или нецелевое исследование метаболитов с применением хроматографических и хромато-масс-спектрометрических методов. Полученные результаты далее могут быть востребованы при поиске биомаркеров или обнаружении доминирующих биологически активных веществ в малоизученных объектах, а также при создании новых лекарственных препаратов растительного происхождения и т.д.

Хромато-масс-спектрометрия - высокочувствительный и информативный метод анализа объектов со сложной матрицей. Однако результат в существенной степени определяется тем, насколько учтены необходимые факторы на предварительных этапах эксперимента: природа подвижной фазы и анализируемого образца, наличие или отсутствие в составе элюента комплексообразующих добавок, ион-парных агентов, ПАВ, ионных жидкостей. Крайне важным является выбор экстрагирующей системы, обеспечивающей селективность извлечения и эффективность концентрирования аналитов.

Эти проблемы обсуждаются в данном сообщении на примере селективного микроэкстракционного извлечения аналитов из растительного сырья с использованием имидазолиевых ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей на основе хлорида холина и бромида тетрабутиламмония с последующим ВЭЖХ-МС анализом соответствующих экстрактов. Оптимизированы условия хромато-масс-спектрометрического анализа. Получены характеристические профили биологически активных аналитов, позволяющие сделать заключения о селективности выбранных экстрагирующих систем по отношению к конкретным классам соединений.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-13-00370. Выражаем благодарность Ресурсному центру «Методы анализа состава вещества» Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.

Разработка процедур преаналитического этапа метаболомного исследования адгезивных клеточных культур на примере клеточной линии миобластов C2C12

Кессених Е.Д., Мурашко Е.А., Дубровский Я.А.

Национальный медицинский исследовательский центр имени В. А. Алмазова, г. Санкт-Петербург

kessenikh_ed@almazovcentre.ru

В рамках метаболомного исследования осуществляется оценка изменений уровней эндогенных соединений в биологическом образце посредством получения хроматомасс-спектрометрических профилей, последующей хемометрической и статистической обработкой и интерпретацией данных. Такой аналитический подход нашел широкое применение в биологии и медицине и позволяет осуществлять поиск специфичных биомаркеров заболеваний, используемых для диагностики или прогнозирования их развитие.

Использование клеточных культур в качестве моделей требует оптимизации и стандартизации условий культивирования клеток. Выбор оптимального метода сбора клеток и подавление дальнейшего метаболизма путем инактивации внутриклеточных ферментов позволяет избежать деградации метаболитов и изменения состава биологического образца. Это может быть достигнуто за счет своевременного удаления компонентов питательной среды, сокращения времени и количества этапов пробоподготовки, проведения всех процедур при +4°C и обеспечения надлежащих условий хранения образцов до проведения хроматомасс-спектрометрического анализа.

Повышение эффективности статистического анализа данных и последующей биологической интерпретации результатов также достигается за счет оптимизации процедуры нормализации, которая направлена на уменьшение неоднородности между образцами из-за различий в количестве или концентрации, обработки и подготовки к анализу и прочих аналитических артефактов. Так, нормализация образцов клеточных культур может быть осуществлена по массе общего белка, количеству или объему клеток.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2022-301 от 20.04.2022).

Методы масс-спектрометрии МАЛДИ в изучении лигнина и лигнанов

Косяков Д.С.

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
г. Архангельск*

d.kosyakov@narfu.ru

В докладе рассмотрены последние достижения коллектива ЦКП НО «Арктика» в характеристике природных и технических лигнинов и родственных им низкомолекулярных лигнанов с применением различных техник масс-спектрометрии с лазерной десорбцией/ионизацией: применение матриц на основе ионных жидкостей для повышения эффективности ионизации лигнинов, использование техник катионирования ионами лития и нанесения углеродных нанопокровов для получения высокоинформативных масс-спектров лигнанов и низкомолекулярных олигомеров лигнина, в том числе тандемных, с применением различных методов фрагментации (низко- и высокоэнергетическая активированная соударениями диссоциация, распад метастабильных ионов за пределами источника). Показана возможность эффективного сочетания тонкослойной хроматографии с масс-спектрометрией МАЛДИ для анализа растительных экстрактов, содержащих биологически активные лигнаны.

Применение ВЭЖХ-МСВР для проведения нецелевого стероидомного скрининга

*Малицкая Т.Ю., Азарян А.А., Темердашев А.З., Дмитриева Е.В.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар,
malitskaya.tanya@yandex.ru*

Стероидные гормоны – это соединения, обладающие высокой биологической активностью, контролирующие множество процессов жизнедеятельности человека. Аналитический подход, занимающийся их изучением и профилированием, называется – стероидомика. В последние годы для идентификации и количественного определения стероидных гормонов все чаще прибегают к нецелевому скринингу. Нецелевой стероидомный скрининг позволяет идентифицировать эндогенные стероиды и их предполагаемые метаболиты в биологических объектах. Данный вид исследования сложен, требует большого количества времени и высокочувствительного дорогостоящего оборудования, такого как высокоэффективная жидкостная хроматография в сочетании с масс-спектрометрией высокого разрешения (ВЭЖХ-МСВР).

При всей своей сложности нецелевой стероидомный скрининг может быть использован не только с целью установления структуры неизвестного соединения, но и для выявления потенциальных маркеров возникновения различных заболеваний, употребления медикаментов или запрещенных Всемирным антидопинговым агентством (ВАДА) соединений.

В настоящей работе изучены различные схемы подготовки проб мочи к анализу для нецелевого определения стероидных гормонов методом ВЭЖХ-МСВР. Использование схем подготовки проб «разбавил-вколол» и ТФЭ позволило определить стероидные гормоны в форме глюкуронидов. Перед ЖЖЭ и ДЖЖМЭ осуществляли деконъюгацию стероидных гормонов, позволившую определять их в образцах мочи в свободной форме на уровне 5-50 нг/мл. Установлена оптимальная схема пробоподготовки и идентифицированы 13 стероидных гормонов в образцах мочи.

Исследования проводились в рамках выполнения проекта Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22-13-20018 с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

Определение дикарбоновых кислот в произведениях живописи методом ГХ-МС

Малышев А.Н., Данилов Д.А., Хорькова А.Н., Ильичев Д.В.

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург*

malyshev.k1b@gmail.com

Важным аспектом при работе с образцом неизвестного состава является универсальность методики. В связи с этим возникла необходимость создания таковой, позволяющей оценить содержание как одноосновных, так и двухосновных карбоновых кислот в поверхностном слое картины. Разработанная методика пробоподготовки была успешно опробована в ходе модельного эксперимента и при анализе образцов иконы святителя Николая, второй половины XIX века.

Ранее нашим научным коллективом была разработана методика пробоподготовки для проведения жирокислотного анализа методом газовой хроматомасс-спектрометрии. Главной целью данной методики являлось получение достоверных соотношений пальмитиновой и стеариновой (C16:0/C18:0) жирных кислот, а также олеиновой и стеариновой (C18:1n9c/C18:0) при анализе образцов поверхностного слоя произведений живописи. Приведенные соотношения позволяют нам говорить о природе масла, а также косвенно о «возрасте» масла и произведения в целом [1]. Данная методика была успешно опробована при анализе образцов с реального объекта – картины неизвестного художника «Madonna del libro». Но ее недостатком является проблема получения сложных эфиров дикарбоновых кислот.

Определение дикарбоновых кислот является важной составляющей методики в случае, если в анализируемых образцах присутствует яичная темпера. При ее наличии соотношение C16:0/C18:0 становятся завышенными примерно в 1,5-2 раза и поэтому возникает высокая вероятность ошибочного определения природы масла. Обычно наличие температуры определяют по соотношению азелаиновой и пальмитиновой жирных кислот [1].

Цель данного исследования - разработка методики пробоподготовки образцов поверхностного слоя картины и последующее проведение жирокислотного анализа для определения достоверного содержания дикарбоновых кислот методом газовой хроматомасс-спектрометрии.

Анализ проводился на хроматографе Perkin Elmer Clarus 600 с масс-спектрометром Perkin Elmer Clarus 600T, капиллярная колонка Elite-5MS (30 м, 0,25 мм, 0,25 мкм). Дериватизирующим агентом являлся MTBSTFA (CAS: 77377-52-7).

Изначально методика проверялась на модельных образцах: пихтовый лак наносили на яичную темперу. После высыхания проводили отбор образцов, их пробоподготовку и анализ. По результату модельных экспериментов определено, что получены достоверные соотношения азелаиновой и пальмитиновой ЖК, согласующиеся с литературными данными. Затем методика была успешно опробована на реальном объекте анализа - иконе святителя Николая, второй половины XIX века.

Библиографические ссылки

1. Косолапов А.И. Естественнонаучные методы в экспертизе произведений искусства // СПб: Изд-во Гос. Эрмитажа. 2010. 170 с.

Определение свободных жирных кислот в плазме крови при метаболическом профилировании

Мурашко Е.А., Кесених Е.Д., Дубровский Я.А.

Национальный медицинский исследовательский центр имени В. А. Алмазова, г. Санкт-Петербург

murashko_ea@almazovcentre.ru

Метаболическое профилирование в диагностике заболеваний направлено на выявление значимых метаболитов, изменяющихся при патологии. Разрабатываемый подход должен позволять за один анализ детектировать метаболиты с различными физико-химическими свойствами и включать максимально простую пробоподготовку. На примере жирных кислот (ЖК) в работе показана возможность ВЭЖХ–МС анализа с простой пробоподготовкой, которая не требует проведения обязательной дериватизации, в отличие от газовой хроматографии. В качестве аналитов были выбраны ЖК отличающиеся длиной углеводородного радикала (С8-С22), степенью ненасыщенности, количеством карбоксильных групп. Разделение ЖК проводили в режиме обращенно-фазовой хроматографии, в качестве элюентов в градиентном режиме использовали 1 мМ раствор ацетата аммония в 0,01% водном растворе уксусной кислоты и 100% ацетонитрил. Для определения свободных ЖК в плазме крови на этапе пробоподготовки достаточно осаждения белков изопропанолом. Показано, что при анализе реальных образцов наблюдается: контаминация образцов ЖК при использовании пластиковой посуды; загрязнение системы в результате сорбции ЖК, кросс-контаминация. При внедрении методики в клиническую практику исключение использования пластиковых расходных материалов не представляется возможным. Проблему загрязнения системы и кросс-контаминации не удалось решить полностью увеличением количества вводов холостых проб между анализами. Длительная и интенсивная очистка системы с использованием смесей изопропанол/ацетонитрил решала проблему контаминации лишь частично. Возможно использование более инертных материалов в хроматографической системе позволит решить эти проблемы, что позволит надеяться на внедрение ВЭЖХ–МС методов в клиническую практику.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2022-301 от 20.04.2022).

Разработка методики определения жирорастворимых витаминов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором в кормах и кормовых добавках

Мысина Ю.С., Испирян А.З., Батов И.В., Нестеренко И.С.

Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, г. Москва

y.mysina@vgnki.ru

Основными источниками витаминов для сельскохозяйственных животных являются высококачественные корма. Однако в ряде случаев они не могут полностью удовлетворить потребность животных в витаминах. Поэтому приходится прибегать к дополнительному обогащению кормовых рационов или полнорационных комбикормов витаминными препаратами. Благодаря тому, что жирорастворимые витамины хранятся в печени и жировой ткани, возможно их избыточное накопление – гипервитаминоз, что может неблагоприятно влиять на здоровье человека и животных. Поэтому содержание жирорастворимых витаминов в кормах, кормовых добавках должно контролироваться.

Разработка и совершенствование методов определения жирорастворимых витаминов является актуальной задачей, от решения которой зависит качество и безопасность кормов и кормовых добавок.

Действующие в Российской Федерации ГОСТы определения содержания жирорастворимых витаминов в кормах и премиксах (ГОСТ Р 54950-2012, ГОСТ Р 54949-2012, ГОСТ 32043-2012, ГОСТ Р 52147-2003) трудоемки, требуют расхода большого количества химических реактивов, не позволяют определять низкие концентрации витаминов, т.е. имеют ограниченный диапазон измерений (от 5000 МЕ/кг витамина А и Д₃, 10 мг/кг витамина Е).

Целью нашей работы является разработка методики определения жирорастворимых витаминов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором, которая позволит одновременно проводить определение содержания витаминов А, Д₃, Е и исследовать корма с низким содержанием витаминов.

Подготовку проб проводили следующим образом: к 1,0 г образца и к смеси стандартных растворов А, Д₃, Е добавляли 1 мл раствора внутреннего стандарта (эргокальциферола с концентрацией 2,0 мг/см³). Затем проводили процедуру омыления (переведения витаминов в спиртовую форму) и экстрагировали полученные формы витаминов гексаном 2 раза. Объединенные экстракты промывали деионизованной водой до нейтральной рН и выпарили в токе азота. Сухой остаток перерастворили в 1 мл метанола, обрабатывали ультразвуком (30 сек) и перемешивали на вортексе (1 мин). После чего проводили анализ экстрактов методом ВЭЖХ-МС/МС.

В работе проводился подбор хроматографических условий, параметров масс-спектрометрического детектирования и подготовки образцов к ВЭЖХ-МС/МС анализу при определении витаминов в кормах и кормовых добавках. Оптимизированная пробоподготовка обеспечила высокую степень извлечения аналитов и позволила исследовать кормовую продукцию с низким содержанием витаминов. Для разделения использовалась обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография: колонка Kinetex C18 50*2.1 мм, 2.6 мкм, подвижная фаза: метанол/вода (98/2). Хроматографирование проводилось в изократическом режиме. Время анализа – 7 минут. Масс-спектрометрическое детектирование проводили на приборе «6500 QTRAP» (AB SCIEX, США) с использованием программного обеспечения Analyst 1.6.2.

Подбор настроек для идентификации соединений осуществлялся прямым вколлом в масс-спектрометр растворов аналитов. Детектирование пиков проводили методом регистрации множественных реакций (ММР). Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения масс ионов-предшественников и ион-продуктов и параметры воздействия на ионы в режиме ММР

Аналит	Ион-предшественник, m/z	Ион-продукт, m/z	Энергия ячейки соударения, В	Время удерживания, мин
Витамин А	269,3	93	23	2,0
		157,2	24	
		119,1	27	
Витамин Д ₃	385,2	89	20	4,9
		103,2	17	
		133,2	16	
Витамин Е	431,3	367,2	12	5,5
		165,1	25	
		399,2	17	
Витамин Д ₂	397,3	89,2	25	4,6
		115,9	11	
		133	20	
		380,4	10	

Растворы стандартных образцов исследовали методом ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием. Так же провели исследование кормов, не содержащих жирорастворимые витамины с целью определения интерферирующих пиков, мешающих определению исследуемых аналитов. Сигналы в области исследования данных компонентов выявлены не были. Пределы обнаружения составили: для витамина А – 0,1 мг/кг (290 МЕ/кг), для витамина Д₃ – 0,05 мг/кг (2000 МЕ/кг), для витамина Е – 0,5 мг/кг.

Экстракционное извлечение фенольных соединений из растений рода *Mentha L.* различными способами

Назарова Д.В., Виницкая Е.А., Темердашев З.А., Киселева Н.В.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар,
nazarovadv1999@gmail.com

Растения рода *Mentha L.* содержат в своем составе большую группу биологически активных веществ - флавоноиды, фенольные кислоты, а также их производные, обладающие широким спектром биологического действия, что открывает огромную перспективу использования этих лекарственных растений в народной и официальной медицине. Качественный состав и содержание фенольных соединений (ФС) в растительном сырье зависят от множества факторов, среди которых вид и хемотип растения, место произрастания, климатические условия, стадия вегетации в период сбора, условия сушки и хранения. Для фитотерапевтических целей используют водные и водно-спиртовые извлечения из растительного сырья, на состав которых, кроме вышеперечисленных факторов, влияет способ извлечения ФС.

Целью настоящей работы является хроматографическое исследование водных и водно-спиртовых экстрактов растений рода *Mentha L.*, полученных различными способами для оценки их влияния на компонентный состав извлечений.

В качестве объектов исследования выбрали образцы мяты перечной (*Mentha piperita L.*) и мяты длиннолистной (*Mentha longifolia L.*). Экстракцию ФС из образцов мяты обоих видов проводили различными способами - с применением ультразвуковой, микроволновой и субкритической экстракции, а также в условиях, регламентированных Фармакопеей РФ. Полученные экстракты исследовали хроматографически на хроматографе LC 20 Prominence (Shimadzu, Япония) с диодно-матричным детектором. Разделение аналитов проводили на колонке Luna C18 100Å (250×2.0 мм, 5 мкм) (Phenomenex, США) со ступенчатым градиентным элюированием смесью 0,1% муравьиной кислоты и ацетонитрила. Идентификацию и количественное определение ФС в экстрактах мяты проводили методом добавок стандартных образцов в экстракт. Установили оптимальные для каждого из способов условия извлечения ФС из растений рода *Mentha L.* В экстрактах образца мяты перечной наблюдали высокие содержания розмариновой кислоты (16.3±0.8 мг/г), наличие неохлорогеновой (0.200±0.002 мг/г), хлорогеновой (0.380±0.002 мг/г), кофейной (0.51±0.03 мг/г) кислот и рутина (0.138±0.007 мг/г). В экстракте мяты длиннолистной идентифицировали эриоцитрин (8.4±0.4 мг/г) и фенольные кислоты - розмариновую (6.4±0.3 мг/г), неохлорогеновую (0.028±0.002 мг/г), хлорогеновую (0.235±0.012 мг/г) и кофейную (0.41±0.02 мг/г).

Эффективность способов экстракции ФС из образцов мяты оценивали по суммарному содержанию ФС в пересчете на хлорогеновую кислоту в условиях, оптимальных для каждого способа извлечения. Фармакопейная статья - кипячение с обратным холодильником, и микроволновая экстракция оказались сопоставимы друг с другом. Но в условиях микроволновой экстракции время экстракции и расход экстрагента оказались меньше. Для экстракта мяты длиннолистной характерно более высокое суммарное содержание ФС по сравнению с экстрактом мяты перечной, но во втором случае компонентный состав более разнообразен.

Исследования проводили в рамках проекта Госзадания Минобрнауки РФ № FZEN-2023-0006 с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского госуниверситета

Ультрафильтрационное разделение нефти в качестве двойной пробоподготовки для спектрального и хроматографического анализа

Небесская А.П., Канатьева А.Ю., Юшкин А.А.

Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева, г. Москва

nebesskaya@ips.ac.ru

Детальный анализ состава нефти газохроматографическими методами является важной современной задачей. Одним из препятствий, ограничивающих применения данного метода для определения состава сырых нефтей является наличие в образцах смолоасфальтеновых веществ (САВ), которые способны необратимо сорбироваться на хроматографической колонке, выводя ее из строя. Стандартная методика выделения асфальтенов по ГОСТ 11858-66 [1] заключается в осаждении их н-гептаном или н-гексаном, после чего идет процесс фильтрования осадка и экстрагирования в аппарате Сокслета н-гептаном, этанолом и толуолом. Такой способ является достаточно трудоемким и долгим, поэтому существует необходимость разработки новых методов подготовки проб для анализа состава нефти. Работы [2] по изучению процесса фильтрации нефти на мембранах для выделения тяжелых компонентов, таких как асфальтены, проводятся уже несколько лет и демонстрируют эффективность данного способа на мембранах из полиакрилонитрила (ПАН). ПАН является наиболее перспективным материалом для разделения углеводородов. Был предложен способ двойной пробоподготовки образцов нефти и нефтепродуктов для анализа асфальтенов спектральными методами и анализа состава деасфальтизированной фракции нефти хроматографическими методами. Способ заключается в мембранной фильтрации раствора нефти в толуоле заданной концентрации на ультрафильтрационных мембранах из ПАН, что позволяет селективно удалить из исходной смеси тяжелые компоненты. Далее очищенный пермеат анализируют газохроматографическим методом без дополнительной пробоподготовки для первичной оценки состава нефтяных фракций (Рис. 1). Полученный после фильтрации ретентат, обогащенный асфальтенами, исследуют с использованием ЯМР- и ИК-спектроскопии, предварительно выпарив весь толуол во избежание перекрытия пиков асфальтенов сигналом толуола.

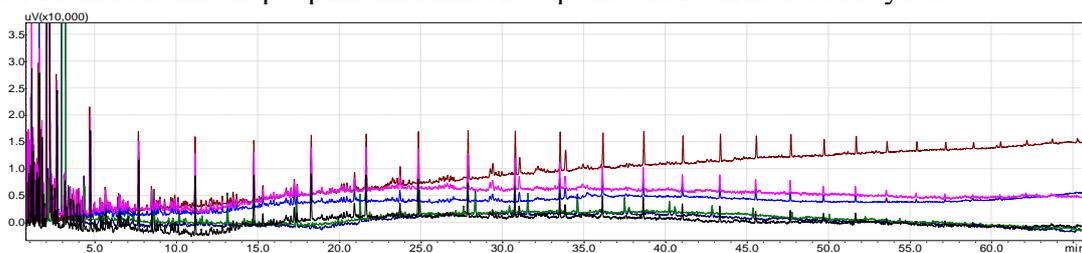


Рис. 1. Сравнение хроматограмм фильтраций 100 г/л на разных мембранах сырья (черная, синяя) и ретентата (розовая, коричневая) методом отпечатка пальцев

Библиографические ссылки

1. ГОСТ 11858-66. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания асфальтеново-смолистых веществ. Действовал до 1988 г. В настоящее время отменен. Действителен до 01.01.96
2. Юшкин А. А. и др. Разделение асфальтенов типа “архипелаг” и “континент” на ультрафильтрационных мембранах //Мембраны и мембранные технологии. – 2021. – Т. 11. – №. 2. – С. 155-162.

Новые подходы в анализе анионных детергентов с применением методов абсорбционной спектроскопии, масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии

*Никонова А.А.¹, Рохин А.В.², Чиндявская А.Н.¹, Апрелькова Н.Ф.², Королёва Г.Н.²,
Пройдаков А.Г.², Рохина Е.Ф.², Ханаев И.В.², Воробьёва С.С.², Дылгерова С.Д.¹*

¹*Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск*

²*Иркутский государственный университет, г. Иркутск*

alenaxis@list.ru

Анионные детергенты широко используются в быту, сельском хозяйстве в качестве гербицидов и пестицидов, в нефтяной, металлургической, текстильной, пищевой промышленности, в медицине и в сфере рекреации, в т.ч. для производства искусственного снега на горнолыжных курортах. Алкилбензолсульфонаты натрия наиболее распространены среди прочих детергентов, крайне устойчивы в условиях пресноводных олиготрофных водоемов, наиболее токсичны и согласно Программе ООН по окружающей среде отнесены к классу веществ, опасных для водных экосистем [1]. Низкие концентрации этих ПАВ способны вызывать окислительный стресс (10 мкг/л), острую токсичность и гибель (20 мкг/л) водных организмов [2].

Наиболее распространенные способы анализа анионных детергентов в воде методами спектрофотометрии и флуориметрии имеют хорошую чувствительность (ПО 10–20 мкг/л), но дают информацию лишь о суммарном содержании детергентов, не позволяя проводить анализ алкилбензолсульфонатов как отдельного класса соединений. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с ультрафиолетовым детектированием (ВЭЖХ-УФ) имеет низкую чувствительность (4–80 мг/л). Метод пиролитической газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС) и дериватизацией труднолетучих алкилбензолсульфонатов диазометаном не экологичен, опасен и малоприменим в экологическом мониторинге.

В докладе будут рассмотрены предложенные нами [3] принципиально новые аналитические подходы в анализе опасных для водных систем анионных детергентов с применением спектроскопических методов в сочетании с хроматографическими методами разделения, очистки и концентрирования. Использование нового в анализе АСПАВ алкилирующего реагента триметилортоформиат позволило получить летучие производные, структура которых подтверждена методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Оценку выхода (98%) летучих производных проводили с применением абсорбционной спектроскопии в УФ диапазоне с разделением методом ВЭЖХ. Разделение производных методом ГХ с использованием рутинного (развертка до 600 m/z) масс-спектрометра с ионизацией ЭУ в объектах со сложной матрицей (донные осадки, биота, пищевые продукты, биожидкости человека) обеспечивает определение суммы изомеров на уровне 25 нг/мкл экстракта с погрешностью 2.4%.

Работа выполнена в рамках гос. задания Министерства науки и ВО РФ № 0279-2021-0005 «Исследование трансформации водоемов и водотоков...» ЛИИ СО РАН

Библиографические ссылки

1. Linear alkylbenzene sulfonates. SIDS Initial Assessment Report for 20th SIAM. UNEP Publications, Paris, France, 19–21 April, 2005. P. 1–357.
2. Nikonova A.A., Mizandrontsev I.B., Bazhenov B.N. et al. Diversity, 2023. <https://doi.org/10.3390/d15010077>.
3. Nikonova A.A., Proidakov A.G., Rokhin A.V. et al. Talanta Open, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2023.100238>.

Нецелевой скрининг и идентификация лигнанов в отходах производства целлюлозы методами масс-спектрометрии высокого разрешения и спектроскопии ЯМР

Онучина А.А., Фалёва А.В., Ульяновский Н.В., Косяков Д.С.

*Лаборатория химии природных соединений и биоаналитики, ЦКП НО «Арктика»,
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,*

г. Архангельск

a.onuchina@narfu.ru

Одним из крупнотоннажных отходов целлюлозно-бумажной промышленности является непровар, образующийся по причине неполной делигнификации древесины крупной щепы и сучков. Благодаря высокой доле компрессионной древесины он может рассматриваться как перспективный источник полифенолов (прежде всего, лигнанов), содержание которых в сучках достигает 15-20%. Тем не менее, компонентный состав экстрактивных веществ непровара до сих пор не установлен, что препятствует вовлечению его в последующую переработку с выделением ценных веществ.

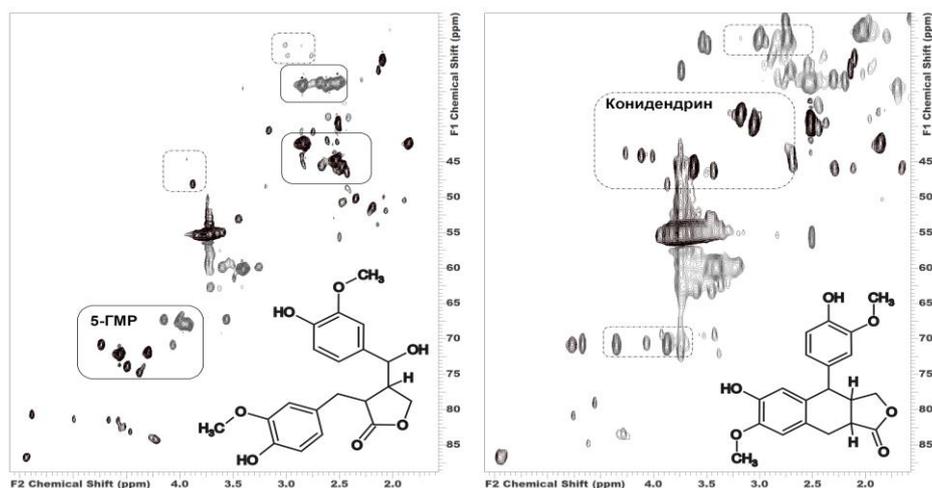


Рисунок. HSQC ЯМР спектр ацетонового экстракта компрессионной древесины ели (слева) и отхода ЦБК – непровара хвойной древесины (справа)

Для решения задачи скрининга фенольных соединений непровара нами использована комбинация методов двумерной спектроскопии ЯМР (HSQC) и масс-спектрометрии высокого разрешения с электрораспылительной ионизацией. Полученные результаты позволили идентифицировать 5 лигнанов, при этом было установлено отсутствие сигналов соединений, доминирующих в исходном сырье – 5-гидроксиматаирезинола (5-ГМР) и нортрахелогенина. Основная доля в общем содержании лигнанов в непроваре (до 9% от массы сырья) приходится на β -конидендрин, наличие которого не характерно для перерабатываемой древесины. Это объясняется циклизацией 5-ГМР в условиях сульфатной варки, что нашло подтверждение в модельных экспериментах. Показано, что трансформация 5-ГМР в конидендрин протекает в тканях компрессионной древесины за счет каталитического действия органических кислот, образующихся в результате деградации полисахаридов высоких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-20071)

Применение масс-спектрометрии высокого разрешения Orbitrap и анализа дефектов масс Кендрика для характеристики масс-спектров природного лигнина

Пиковской И.И., Косяков Д.С.

*Лаборатория химии природных соединений и биоаналитики, ЦКП НО «Арктика»,
Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
г. Архангельск
i.pikovskoj@narfu.ru*

Лигнин является вторым по распространенности биополимером в природе и перспективным возобновляемым сырьем для производства ароматических соединений, композитных материалов, сорбентов и т.д. Представляя собой сложную смесь олигомерных молекул с нерегулярной структурой, природный лигнин является чрезвычайно сложным объектом для изучения. Для его характеристики на молекулярном уровне требуются передовые аналитические методы, одним из которых является масс-спектрометрия на основе орбитальной ионной ловушки Orbitrap с фотоионизацией при атмосферном давлении. Для облегчения визуализации и интерпретации сложных масс-спектров лигнина предлагается их анализ с применением концепции дефектов масс Кендрика. Эффективность данного подхода была успешно продемонстрирована на примере анализа масс-спектров препарата диоксанового лигнина сосны сибирской. Использование типичной гваяцилпропановой структуры $C_{10}H_{12}O_4$ (моделирующей наиболее распространенные гваяцилпропановые структуры макромолекулы лигнина хвойных пород древесины) в качестве базовой единицы Кендрика позволило эффективно идентифицировать серии олигомеров с различными степенями полимеризации и структурно родственными соединениями, которые отличаются определенными функциональными группами или степенью ненасыщенности, а также надежно определять элементный состав и структуры олигомеров с высокой молекулярной массой (> 1 кДа). Это позволяет надежно определять элементный состав и структуру олигомеров с высокой молекулярной массой (> 1 кДа), для которых прямые расчеты на основе экспериментально определенных точных масс не могут быть использованы в связи с возникновением множества вариантов в пределах погрешности измерения m/z , характерной для масс-анализатора Orbitrap.

Впервые предложенный подход был применен для интерпретации сложных тандемных масс-спектров отдельных олигомеров лигнина, включающих в себя десятки пиков, в том числе те, которые связаны с фрагментацией различных изобарических ионов-предшественников. Преобразование масс-спектров лигнина в диаграммы Кендрика (зависимость дефекта масс от номинальной массы) обеспечивает быструю дискриминацию соответствующих серий продуктов ионов и установление основных путей индуцированной столкновениями диссоциации. Особенно перспективным является использование этого подхода для изучения тандемных масс-спектров, полученных в режиме широкополосной диссоциации активированной соударениями, что позволяет структурно охарактеризовать все олигомеры с определенной степенью полимеризации, получая наиболее представительные результаты по сравнению с исследованием отдельных олигомеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-73-20275.

Исследование монолитных хромато-десорбционных систем методом хромато-масс-спектрометрии

Платонов И.А., Минахметов Р.А., Брыксин А.С.

Самарский национально-исследовательский университет имени академика

С.П. Королева, г. Самара

pia@ssau.ru

На современном этапе развития аналитической химии решается несколько важных задач, одна из которых – усовершенствование существующих методов и средств приготовления газовых и жидких смесей известного состава, а также создание принципиально новых способов получения стандартных образцов.

На сегодняшний день одним из недостаточно изученных динамических методов изготовления смесей является создание потока органических или неорганических растворителей с определённым содержанием целевого компонента в среде монолитной полимерной матрицы. Целью данной работы – изучение возможности получения постоянных концентраций органорастворимых аналитов в органических средах в процессе эксплуатации монолитных хромато-десорбционных систем. В качестве аналитов выступали несколько жирных кислот: тетрадекановая, пентадекановая, гексадекановая и октадекановая. Анализ экстрактов проводили на газовом хроматографе Agilent 7890 GC, совмещенном с масс-селективным детектором с ионизацией электронным ударом 5975C производства Agilent Technologies.

В результате анализа полученных растворов было установлено, что все исследуемые в рамках этого эксперимента образцы, начиная с шестого и всех последующих погружениях в экстракционную среду, производят десорбцию аналитов в близких количествах. Погрешность получаемых концентраций не превышает 10%.

Разработка методики обнаружения гипоксена методами ВЭЖХ-МС/МС и ГХ-МС/МС в биопробах спортсменов

*Полосин А.В., Ишутенко Г.В., Постников П.В., Денисова Д.О., Мочалова Е.С.
Национальная антидопинговая лаборатория (институт) Московского
государственного университета им. М. В. Ломоносова (НАДЛ МГУ), г. Москва
nodoping@dopingtest.ru*

Гипоксен (sodium polyhydroxyphenylene thiosulfonate) – препарат, улучшающий метаболизм и энергообеспечение тканей, уменьшающий гипоксию тканей. Он оказывает антигипоксическое действие за счет повышения эффективности тканевого дыхания в условиях гипоксии, особенно в органах с высоким уровнем обмена веществ (головной мозг, сердечная мышца, печень).

В 2023 году гипоксен включен в программу мониторинга Всемирного антидопингового агентства (ВАДА).

На сегодняшний день, исходя из имеющейся информации, в России отсутствуют валидированные аналитические методики по определению гипоксена в биологических жидкостях.

В ходе проведения исследования удалось в рамках уже имеющейся методики качественного определения анаболических стероидов и других конъюгированных соединений выявить 3 метаболита гипоксена в моче добровольца, принимавшего препарат в рекомендуемых для занятий спортом дозах. Один из них – гидрохинон, хотя и не является специфичным только для гипоксена, однако, его концентрация напрямую коррелирует со временем приема препарата и в несколько (от 5 до 10) раз превышает концентрацию в нулевой точке (до приема препарата). Интенсивность пиков двух других метаболитов так же зависит от времени приема препарата, при этом данные вещества отсутствуют в моче, соответствующей точке ноль (до приема препарата).

Таким образом, использование трех выявленных метаболитов, позволяет проводить мониторинг использования гипоксена спортсменам, не внося существенных изменений в уже существующие методики, внесенные в область аккредитации организации.

Методы аналитической химии для выявления маркеров воздействия ионизирующего излучения на биообъекты

Родин И.А.^{1,2}, Беклемишев М.К.¹, Болотник Т.А.¹, Браун А.В.¹, Близнюк У.А.^{3,4}, Борщеговская П.Ю.^{3,4}, Ипатов В.С.⁴, Хмелевский О.Ю.³, Черняев А.П.^{3,4}, Юров Д.С.⁴

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва

²Первый МГМУ имени И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет), кафедра эпидемиологии и доказательной медицины, г. Москва

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, г. Москва

⁴Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, г. Москва
igorrodin@yandex.ru

Радиационная обработка биообъектов и материалов широко используется во многих областях науки и индустрии, в том числе, в пищевой промышленности. Коллектив ученых химического и физического факультетов МГУ, а также НИИЯФ МГУ занимается исследованиями, направленными на оптимизацию физических параметров радиационной обработки с целью повышения ее эффективности, поиском биохимических маркеров облученной пищевой продукции с помощью усовершенствованных методов аналитической химии, а также разработкой новых методов идентификации факта радиационной обработки биообъектов.

По результатам проведенных исследований с использованием метода ГХ-МС был идентифицирован ряд летучих органических соединений в образцах мясной и рыбной продукции, а также мяса птицы, которые отсутствовали в необлученных образцах продукции, и концентрация которых возрастала с увеличением дозы облучения в течение суток после обработки. Также было установлено, что концентрация альдегидов (гексаналь, гептаналь и пентаналь) в облученных образцах продукции превышала в среднем в 2-4 раза концентрацию альдегидов в необлученных образцах в течение 4 суток после облучения.

Разработанный метод с использованием ВЖГХ-МС/МС и ферментативного гидролиза трипсином для выявления повреждений белковых молекул после воздействия ионизирующего излучения, основанный на количественной оценке концентрации специфических пептидов как маркеров воздействия излучения, показал, что количество повреждений нативной формы белка сывороточного альбумина увеличивалось с увеличением дозы облучения и мощности дозы в независимости от типа излучения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта №22-63-00075.

Способ определения бисфенола А хромато-масс-спектрометрическим методом

Рудаков Я.О.^{1,2}, Селеменев В.Ф.¹, Хорохордин А.М.², Рудаков О.Б.², Хорохордина Е.А.²

¹*Воронежский государственный университет, г. Воронеж*

²*Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж*

robi57@mail.ru

Бисфенол А (БФА) – соединение фенольного типа, используемое для получения поликарбонатов, полисульфонов и эпоксидных смол. Это ключевой компонент (мономер) эпоксидных смол, широко используемых в качестве внутреннего покрытия металлических банок для продуктов питания и напитков, для изготовления пластиковых пищевых контейнеров [1-3]. БФА может мигрировать из внутренних покрытий консервных банок и из пластика пищевых контейнеров в продукты питания. Многочисленные лабораторные исследования на животных, а также некоторые наблюдения на людях показали, что накопление в организме БФА приводит к проблемам здоровья [1-4], поэтому контроль свободного БФА в различных матрицах актуален. Для его определения была разработана методика ТСХ с применением цифровой цветометрии для измерения параметров хроматографических пятен [3-5]. Методика отличается невысокими трудозатратами и низкой стоимостью единичного анализа. Хорошо себя зарекомендовал метод ВЭЖХ-МС/МС [5]. Было установлено, что из пластиковой тары, полученной с применением БФА, может быть достаточно высокий уровень миграции БФА, превышающий допустимый (0.6 мг/кг). Метод отличается хорошими метрологическими характеристиками, надежностью, высокой чувствительностью, однако оборудование дорогостоящее, в качестве экстрагента и основного компонента элюента применяется токсичный и дорогой ацетонитрил. Одной из последних разработок авторов доклада является методика определения БФА с применением газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). В отличие от известных разработок при пробоподготовке БФА не подвергали дериватизации, в качестве экстрагента использовали малотоксичный этанол вместо метанола или ацетонитрила. Прямое хроматографирование осуществляли на термически стабильной металлической капиллярной колонке с неполярной неподвижной фазой Ultra ALLOY®-5 UA5-30M-0.25F на газовом хроматографе Agilent 8890 (США) с масс-селективным детектором Agilent GC/MSD 5977B и системой автоматического ввода пробы Agilent G4513A, программа нагревания 80-290°C.

Библиографические ссылки

1. Рудаков О.Б., Рудакова Л.В. // Переработка молока. 2019. № 6(236). С. 24-26.
2. Рудаков О. Б., Рудакова Л.В. // Мясные технологии. 2019. № 7(199). С. 24-27.
3. Рудаков О. Б., Хорохордина Е. А., Глазков С. С. [и др.]. // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21, № 2. С. 135-143.
4. Рудаков О. Б., Хорохордина Е. А., Рудакова Л. В., Чан Х. Д. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, № 5. С. 686-694.
5. Хорохордина Е. А., Рудаков О. Б., Чан Х. Д., Хорохордин А. М. // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2014. № 2(9). С. 94-99.
6. Чан Х. Д., Хорохордина Е.А., Рудаков О.Б. Хромато-масс-спектрометрическое определение бисфенола А в пластиковой таре // 2015. № 2(11). С. 94-98.

Элемент-селективные спектральные методы детектирования фосфор- серу- и мышьяк- содержащих органических соединений в газовой и жидкостной хроматографии

*Рыбальченко И.В., Лисовой А.О., Григорьев А.М.
«27 Научный центр» МО РФ, г. Москва,
rivrus@mail.ru*

В докладе рассмотрено развитие элемент-селективных методов детектирования органических соединений, содержащих гетероатомы, в направлении: ГХ-ПФД → ГХ-ТИД → ГХ-АЭС → ГХ-ИСП/МС → ВЭЖХ-ИСП/МС.

Особое внимание уделено двум последним методам. Несмотря на заметную распространенность масс-спектрометров с ионизацией в индукционно-связанной плазме, их сочетание с газовыми или жидкостными хроматографическими системами разделения остается весьма ограниченным. В докладе приведены примеры решения ряда аналитических задач по идентификации фосфор- серу- и мышьяк- содержащих органических соединений методами ГХ-ИСП/МС и ВЭЖХ-ИСП/МС.

Методика определения запрещенных в спорте веществ в биологически активных добавках методами ГХ-МС/МС и СВЭЖХ-МС/МС

*Савельева Н.Б., Ишутенко Г.В., Полосин А.В., Постников П.В., Мочалова Е.С.
Национальная антидопинговая лаборатория (институт) Московского
государственного университета им. М. В. Ломоносова (НАДЛ МГУ), г. Москва
nodoping@dopingtest.ru*

Употребление биологически активных добавок (БАД) помогает спортсменам быстрее восстанавливаться после повышенных физических нагрузок и улучшать свои профессиональные достижения. В результате отсутствия полной и достоверной информации о составе БАД при положительном допинг-контроле виновным из-за использования загрязненных добавок оказывается спортсмен, а не производитель или поставщик продукта. Введение в работу НАДЛ МГУ надежной и высокоэффективной методики, позволяющей детектировать в БАД различные классы соединений, включенные в Запрещенный список Всемирного антидопингового агентства (ВАДА), является важным шагом в предотвращении приема добавок с запрещенными веществами.

Объектом исследования в разработанной методике являлись различные формы биологически активных добавок (жидкости, сухие смеси, капсулы, таблетки и др.). В рамках выполненной работы были оптимизированы условия пробоподготовки и анализа различных видов БАД на присутствие основных классов запрещенных в спорте веществ (анаболические стероиды, наркотики, стимуляторы, диуретики, модуляторы метаболизма, пептидные гормоны и др.). При выполнении процедуры пробоподготовки особое внимание уделено подходу, позволяющему упростить процесс экстракции БАД. В ходе работы применили аналитические приемы, позволившие избежать использования сложных схем подготовки образцов в пользу стандартных процедур допинг-контроля.

После проведения обширного спектра исследований и завершения процесса валидации определены основные метрологические характеристики методики – селективность, перенос загрязнения, предел детектирования, предел идентификации и стабильность образцов при хранении для более 200 запрещенных соединений.

Впервые в НАДЛ МГУ была разработана и валидирована методика, которая позволяет надежно идентифицировать и подтверждать допинговые соединения в биологически активных добавках в соответствии с критериями, установленными в современном антидопинговом контроле. Методика успешно апробирована на 36 биологически активных добавках, содержащих вещества, включенных в Запрещенный список ВАДА.

Метаболомное исследование токсичности антивирулентного средства

Савицкий М. В., Москалева Н.Е., Анполонова С.А.

*Первый МГМУ имени И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет),
Лаборатория фармакокинетики и метаболомного анализа, г. Москва.*

savitsky.mark@gmail.com

Антивирулентные средства могут помочь преодолеть растущую антибиотикорезистентность за счет подавления факторов вирулентности бактерий. В результате ограничивается способность бактерий образовывать токсины, что улучшает течение инфекционного заболевания, а также препятствует появлению новых изолятов, не чувствительных к антибиотикам. Антивирулентное средство Фтортиазинон показало свою активность в отношении инфекций, вызванных штаммами *S. trachomatis*, *S. enterica*, резистентными *P. aeruginosa*, *E. coli* и *A. baumannii*. Необходимыми этапами в разработке новых лекарственных средств являются оценка их фармакокинетики и токсичности.

Восемь кроликов мужского и женского пола (n=16) получали фтортиазинон в количестве 100 мг/кг один раз в день в течение 30 дней перорально. Такая же группа животных в течение эксперимента получала плацебо (1% раствор крахмала в воде). Хроническая токсичность была установлена по результатам физиологических и гистологических исследований животных после последнего введения препарата. Отбор проб крови для фармакокинетических и метаболомных исследований проводился на 1, 10, 20 и 30 день эксперимента. Анализ образцов для исследований фармакокинетики и метаболомики провели методом ВЭЖХ-МС/МС.

В процессе исследования выявлено накопление препарата в организме животного, стационарное состояние достигается на 20 день исследования. Коэффициент накопления достигал значений $8,34 \pm 1,99$ и $11,26 \pm 2,72$ у самцов и самок, соответственно. С 20 дня эксперимента средняя концентрация фтортиазинона составила $45,9 \pm 6,7$ и $47,3 \pm 9,0$ нг/мл у самцов и самок, соответственно. Флуктуация концентраций препарата при однократном введении составляет 140 – 160%.

Несмотря на то что клинические осмотры не выявили никаких симптомов токсического воздействия изучаемого лекарственного средства, были обнаружены статистически значимые изменения параметров крови у животных, получавших препарат, по сравнению с группой плацебо. Изменения находились в пределах нормальных референсных значений. Гистологическое изучение также не показало какого-либо токсического влияния фтортиазинона на животных. Более того, после периода восстановления не было выявлено каких-либо различий между животными из тестовой и контрольной групп.

Метаболомное исследование позволило выявить изменение концентраций соединений, связанных с обменом триптофана на 20 и 30 день введения препарата. Также многократное введение антивирулентного средства привело к изменениям метаболитов, связанных с обменом аминокислот и ацилкарнитинов. Некоторые из метаболитов, показавших значимые различия, связаны с активацией иммунного ответа, что может указывать на возможные побочные эффекты приема препарата.

Многокомпонентное определение остаточных количеств гормональных препаратов в мышечной ткани методом tandemной хромато-масс-спектрометрии

Сорокин А.В., Некрасов Д.Ю., Батов И.В., Жедулов А.Е., Сухова Т.М., Мамедова Е.И.
Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов, г. Москва
alex_sorokin@list.ru

Существующие в РФ методики количественного определения гормонов: ГОСТ 33482-2015 и ГОСТ 32015-2012, не позволяют определять соединения, критически важные для экспорта продукции АПК: станозолол, хлормадион, хлормадинона ацетат, бетаметазон, норгестимат, альтреногест и флуметазон; и в целом, имеют достаточно узкий перечень определяемых соединений. Кроме того, стадии пробоподготовки в поименованных НД, являются весьма трудозатратными. В целях поддержки выхода продукции АПК РФ на экспорт, а так же для упрощения реализации такого рода анализа, был разработана методология, позволяющая проводить количественное определение 31 соединения: α - и β -нортестостерона, β -тестостерона, сумму α - и β -тренболлона, β -болденона, метилтестостерона, гексэстрола, диенэстрола, диэтилстильбэстрола, прогестерона, триамцинолона ацетонида, мегестрола ацетата, медроксипрогестерона, меленгестрола ацетата, α - и β -зеараланола, α - и β -зеараленола, преднизолон, метилпреднизолон, дексаметазона, норгестимата, альтреногеста, флуметазона, станозолола, хлормадинона, хлормадинона ацетата, бетаметазона, 17-О-метилболденона, норгестрела и флуорометоллона. Методология основана на: извлечении определяемых соединений из объектов исследования подкисленным ацетонитрилом, высаливании с разделением фаз, дисперсионной очистке и обезжиривании органической части, с последующим концентрированием и анализом tandemной хромато-масс-спектрометрии. Для хроматографического разделения использовали колонку ВЕН C₁₈ (1,7 мкм 2,1×100 мм) (Waters, США), в качестве хромато-масс-спектрометра использовали связку Nexera X2-Shimadzu 8060, (Япония). Достигнутые пределы количественного определения ниже или равны таковым в поименованных выше ГОСТ. Пример хроматографического разделения приведен на рис. 1.

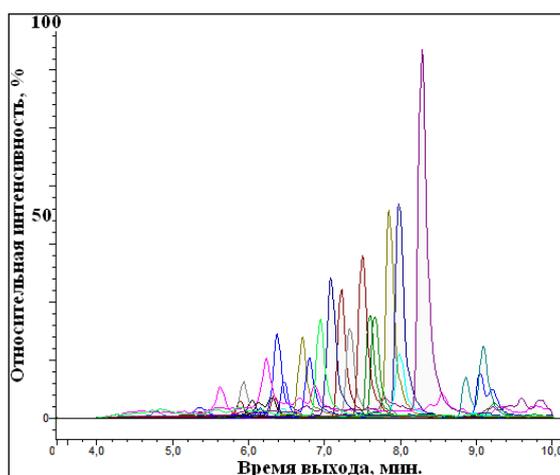


Рис. 1. Общая масс-хроматограмма определяемых соединений.

Использование газовой-хроматографии масс-спектрометрии для получения «отпечатков пальцев» пищевых и эфирных масел

Ставрианиди А.Н.^{1,2}, Колмаков И.Г.¹, Оловянишников А.Р.¹, Шпигун О.А.¹, Буряк А.К.²

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва*

²*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва*

stavrianiidi.andrey@gmail.com

Эфирные и пищевые масла содержат множество летучих малых органических соединений (< 500 Да), относящихся к группам предельных и непредельных спиртов и альдегидов, монотерпенов, сесквитерпенов, терпеноидов и др. В составе пищевых масел такие метаболиты образуются в результате расщепления жиров ферментами ацилгидролазой, липоксигеназой и гидропероксид лиазой. Эфирные масла, содержащие широкий спектр летучих компонентов, используют в медицине благодаря их бактерицидным, противогрибковым и противовирусным свойствам. Эфирные и пищевые масла используются в качестве основы и ароматизирующих добавок при создании косметических средств. Сложный многокомпонентный состав таких объектов требует применения высокоинформативных методов анализа, таких как ГХ-МС и ГХ×ГХ-МС для идентификации и определения соотношений соединений в составе экстрактов из масел. Для подтверждения правильности идентифицированных с помощью библиотеки масс-спектров NIST структур используют индексы удерживания и индивидуальные стандартные образцы основных компонентов. На этом этапе возникают основные сложности при анотации пиков на хроматограмме вследствие перекрывания хроматографических пиков, а также ложной идентификации при выборе одного из кандидатов из базы данных. Для получения более «чистых» масс-спектров используют алгоритмы деконволюции пиков, например с использованием модели многомерного разрешения кривых (MCR-ALS). Для упрощения и автоматизации процедуры контроля качества используют два традиционных подхода – построение хроматограмм по полному ионному току и усреднение масс-спектра.

В настоящей работе рассмотрено применение метода обращенно-фазовой дисперсионной жидкость-жидкостной микроэкстракции для извлечения компонентов пищевых масел. ГХ-МС данные, полученные при анализе пищевых масел и эфирных масел нескольких растений, представляли в виде векторов, используя в качестве координат площади пиков на хроматограммах по выделенным характеристичным групповым фрагментным ионам. Сегментирование масс-хроматограмм с фиксированным изменением рассчитанных индексов удерживания позволило разделять участки с максимальной интенсивностью пиков из отдельных групп соединений, в частности терпенов и терпеноидов. Для определения оценки близости полученных векторов данных вычисляли косинусы углов (индексы схожести) и линейные коэффициенты корреляции Пирсона. Показано, что для образцов экстрактов из одного или родственных видов растений рассчитанные значения этих показателей значительно превышали полученные для образцов разных видов. Предложенный способ может быть использован при оценке группового состава эфирных и пищевых масел.

Исследование выполнено за счет грант Российской академии наук (проект № 22-13-00266), предоставленного Институту физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук.

Определение 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и 2,4-дихлорфенола в пробах воды и почв с применением магнитных угольных таблеток в сочетании с газовой хроматографией-масс-спектрометрией

Сыпко К.С.^{1,2}, Губин А.С.¹, Суханов П.Т.¹, Кушнир А.А.¹

¹*Воронежский государственный университет инженерных технологий, г. Воронеж*

²*Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь*

kssypko@mail.ru

2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д) является одним из наиболее распространенных гербицидов, который широко применяется для обработки полей от двудольных сорняков. Значительно токсичнее метаболит 2,4-Д – 2,4-дихлорфенол (2,4-ДХФ). Он накапливается в почве и донных отложениях, характеризуется более низкой подвижностью и способностью к деградации по сравнению с 2,4-Д. Основной сложностью при выполнении анализа является стадия пробоподготовки. Она получается очень длительной, поскольку в стандартные методики обычно включается двух- или трехкратная экстракция органическим растворителем. В случае применения твердофазной микроэкстракции приходится длительное время пропускать пробу через колонку с сорбентом.

При анализе вод на содержание 2,4-Д и 2,4-ДХФ пробу пропускали через тефлоновый фильтр с размером пор 45 мкм и подкисляли или подщелачивали пробу до pH 7. При анализе почв и донных отложений образец почвы или донных отложений высушивали на воздухе, добавляли щелочь (pH 12). Перемешивали в течение 30 минут, а затем подкисляли пробу до pH 7. Для ускорения процесса определения 2,4-Д и 2,4-ДХФ были разработаны угольные таблетки, в состав которых входил магнитный уголь, полученный при сжигании рисовой шелухи, винная кислота, карбонат и гидрокарбонат натрия. Таблетку изготавливали прессованием компонентов. При сорбционном концентрировании вместо перемешивания в раствор погружалась таблетка и за счет выделения углекислого газа происходило перемешивание раствора. Таблетка растворялась, происходила сорбция веществ на угле. Образующийся в растворе тартрат натрия выполнял роль высаливателя и увеличивал степень извлечения. После окончания выделения CO₂ к сосуду подносили неодимовый магнит и отделяли магнитный уголь. Уголь переносили в эппендорф, добавляли 1 мл метанола, встряхивали 3 минуты. Экстракт упаривали до 0,1 мл. Определение проводили методом ГХ-МС: хроматограф Agilent 7890B GC System с детектором масс Agilent 5977A MSD при следующих условиях: объем пробы – 1.0 мкл, деление потока 30 : 1, колонка HP-5MS UI (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), фаза – (5% фенил)-метилполисилоксан, газ-носитель – He (1.0 мл/мин), температура узла ввода пробы – 300°C, температура источника ионов масс-детектора – 250°C исходная температура – 150°C в течение 2 мин, далее увеличивали температуру со скоростью 10°C/мин до 280°C и удерживали ее 10 мин.

Установлено, что пределы обнаружения 2,4-Д и 2,4-ДХФ составили 0,02 и 0,002 мкг/л воды. При определении в почве предел обнаружения составляет 0,08 и 0,01 мкг/кг для 2,4-Д и 2,4-ДХФ соответственно.

Скрининг физиологически активных соединений в моче методом масс-спектрометрии с ионизацией, индуцированной лазерной плазмой при атмосферном давлении

*Тимакова С.И., Симакина Я.И., Кравец К.Ю., Гречников А.А.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва
timackovasvet@yandex.ru*

Для увеличения производительности стандартные методы масс-спектрометрического анализа биологических жидкостей часто предваряются аналитическими скрининговыми методами, которые должны удовлетворять таким требованиям, как минимальная пробоподготовка; высокая чувствительность определения, сравнимая с подтверждающим методом; возможность обнаружения многих компонентов одновременно в одной пробе.

В докладе представлены результаты исследования метода APLPI (Atmospheric Pressure Laser Plasma Ionization) применительно к решению задачи скрининга физиологически активных соединений в моче. Метод APLPI основан на использовании лазерно-индуцированной плазмы для ионизации органических соединений при атмосферном давлении. Воздействие плазмы на молекулы воздуха приводит к образованию высокой концентрации первичных ионов и возбужденных молекул, которые затем обеспечивают “мягкую” ионизацию определяемых соединений.

Проведено сравнение аналитических характеристик методов APLPI и ВЭЖХ-МС/МС при определении физиологически активных соединений и их метаболитов в моче. Приборная реализация APLPI базировалась на использовании масс-анализатора “Orbitrap” в сочетании с термодесорбционным вводом пробы. Генерацию плазмы осуществляли путем воздействия излучения Nd:YAG лазера на металлическую мишень, расположенную вблизи входного отверстия масс-спектрометра. В качестве ВЭЖХ-МС/МС использовали систему с тройным квадруполем и электрораспылительной ионизацией (Agilent 1260/6460) в режиме мониторинга выбранных ионов.

Для проведения исследований методом APLPI были выбраны пробы мочи пациентов, проходящих лечение в больницах г. Москвы, в которых предварительно методом ВЭЖХ-МС/МС обнаружены физиологически активные вещества. Исследовано более двадцати соединений и их метаболитов. Оценку чувствительности и пределов обнаружения метода APLPI производили путем анализа растворов лекарственных соединений с известной концентрацией, полученных способом «разбавление в матрице». Для каждого соединения построены градуировочные зависимости, линейный диапазон которых составлял не менее трех порядков. Значения относительного стандартного отклонения результатов трех последовательных анализов лежат в диапазоне 20-25%.

Сравнительные исследования показали, что методы APLPI и ВЭЖХ-МС/МС характеризуются близкими значениями чувствительности. Метод APLPI обладает существенно меньшей воспроизводимостью, однако позволяет одновременно детектировать большое количество соединений при анализе одной пробы за время, не превышающее 1 минуты.

Показана возможность проведения прямого анализа мочи методом APLPI. Оценено влияние матрицы и определены основные аналитические параметры. Полученные данные свидетельствуют о том, что APLPI является эффективным методом для скрининга физиологически активных соединений, при этом ВЭЖХ-МС/МС может быть использован в качестве подтверждающего метода анализа.

Высококочувствительное одновременное определение гидразина, метилгидразина и несимметричного диметилгидразина в природной воде методом ВЭЖХ-УФ

Тимченко Ю.В., Апенкина А.В., Смоленков А.Д., Пирогов А.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва

yury_tim@mail.ru

В связи с активным применением в различных сферах деятельности гидразина (Ги) и его производных они могут быть обнаружены в природных водах, почвах, пищевых продуктах, продукции химической и фармацевтической промышленности и др. В России и мире гидразины относят к классу высокотоксичных соединений, и для них установлены низкие гигиенические нормативы содержания в различных объектах, в том числе в объектах окружающей среды. Так, в США для Ги установлен уровень Е-6 – 0.1 мкг/л в питьевой воде, а в России для Ги и несимметричного диметилгидразина (НДМГ) в природной воде норматив составляет 0.3 и 0.5 мкг/л соответственно [1, 2]. По этой причине актуальной задачей является создание новых высококочувствительных подходов и методик, позволяющих надежно определять гидразины в следовых количествах.

Для решения задачи их определения, как правило, используют селективные хроматографические методы (ГХ, ВЭЖХ). Однако подавляющее большинство известных на сегодня методик посвящены определению Ги, а определению алкилгидразинов уделяется значительно меньшее внимания. Кроме того, методики, позволяющие проводить определение гидразинов на требуемом уровне концентраций, предполагают использование сложной пробоподготовки и/или труднодоступного оборудования без возможности проведения одновременного определения гидразинов [3, 4].

В данной работе предложен подход к одновременному определению Ги, метилгидразина (МГ) и НДМГ методом обращенно-фазовой ВЭЖХ-УФ с предварительной их дериватизацией 4-метоксибензальдегидом (4МБА) и сорбционным концентрированием производных. Для повышения выхода гидразонов и ускорения реакции дериватизации предложено использовать иминный катализ в присутствии глицина. Исследовано влияние условий на выход реакции и продемонстрировано, что при рН 8.5, 0.6 М глицина и 3.3 мМ 4МБА в реакционной среде и температуре 25°C за 30 мин проведения реакции достигается максимальный выход производных гидразинов. Для повышения устойчивости образующихся гидразонов предложено использование антиоксидантной добавки 3 мМ дитиотреитола. Сорбционное концентрирование производных проводили на картриджах для твердофазной экстракции CHROMABOND C18 с использованием ацетонитрила в качестве элюента. Оценены метрологические характеристики определения Ги, МГ и НДМГ в образцах природной воды методом ОФ ВЭЖХ-УФ. Пределы обнаружения Ги, МГ и НДМГ составили 0.02, 0.1, 0.05 мкг/л, что позволяет проводить надежное одновременное определение гидразинов в данных объектах на требуемых уровнях содержания.

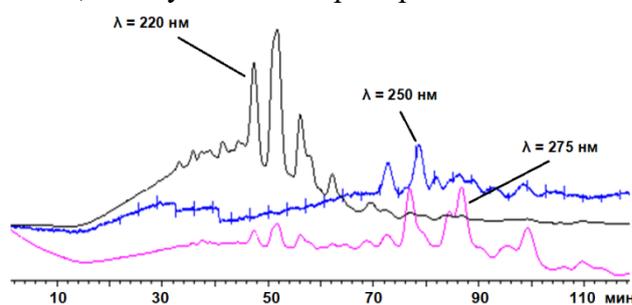
Библиографические ссылки

1. Hydrazine/Hydrazine sulfate (CAS 302-01-2). U.S. Environmental Protection Agency (EPA), IRIS 1988. 13 pp.
2. МинСелХоз приказ № 552. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения. 2016.
3. Gionfriddo E., Naccarato A., Sindona G., Tagarelli A. Determination of hydrazine in drinking water: Development and multivariate optimization of a rapid and simple solid phase microextraction-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry protocol. // Anal. Chim. Acta. 2014. V. 835. P. 37-45.
4. Евгеньев М.И., Евгеньева И.И., Гармонов С.Ю., Исмаилова Р.Н. Экстракционно-хроматографическое определение гидразина в природных водах в виде 5,7-динитробензофуразанового производного с диодно-матричным детектированием. // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 10. С. 1038-1043.

Получение спектров поглощения аналитов в высокоэффективной жидкостной хроматографии с многоканальным фотометрическим детектированием

Туров Ю.П., Гузняева М.Ю., Лазарев Д.А.
Сургутский государственный университет, г. Сургут
yuri_tom@rambler.ru

При анализе образцов нефти, нефтепродуктов и нефтезагрязненных природных объектов получить полное разрешение хроматографических пиков удается только в исключительно редких случаях. Многоканальный детектор позволяет восстановить профили элюирования таких пиков и получить спектры аналитов путем математической обработки полученных данных методами многомерной математической статистики. На рисунке приведен фрагмент ВЭЖХ, полученной при анализе нефтяной фракции на приборе LC-20 Prominence Shimadzu (колонка Kromasil Silica 100Å 5 мк, 10x250 мм, подвижная фаза н-гексан). Приведены профили элюирования хроматографических пиков, полученных при различных длинах волн многоканального детектора.



Многообразие восстановленных по поглощению в разных участках спектра хроматограмм и перекрывание подавляющего большинства пиков затрудняет идентификацию веществ по результатам такого эксперимента.

Предлагается методический подход к интерактивной обработке результатов

ВЭЖХ эксперимента, включающий четыре этапа: 1 – методами дисперсионного анализа на выбранном участке хроматограммы выбирают длины волн, при которых дисперсия поглощения максимальна или не ниже определенного порога; 2 – по выбранным длинам волн восстанавливают профили элюирования аналитов; 3 – выделяют приоритетные области (временные интервалы), где желателно разделение пиков, полученных при конкретной длине волны; 4 – методами факторного анализа с итеративным целенаправленным преобразованием решения [1] восстанавливают профили элюирования и выделяют спектры поглощения соответствующих аналитов, используя для этого полные аналитические сигналы во всем спектральном диапазоне ВЭЖХ-детектора в выбранной на этапе 3 области хроматограммы. Полученные спектры поглощения аналитов используют для их идентификации.

Изложенную процедуру можно применять, изменяя порог значимости дисперсии на этапе 1, а также последовательно распространить на разные участки хроматограммы. Для подтверждения эффективности предложенного подхода в процессе ВЭЖХ анализа были отобраны порции элюата на выходе из колонки в соответствующие промежутки времени, состав которых был исследован методом хроматомасс-спектрометрии (GCMS-TQ8040, Shimadzu). Было получено совпадение результатов идентификации соответствующих аналитов обоими методами.

Библиографические ссылки

1. Туров Ю.П. "ITFA Resolution". Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017619098 от 17.08.2017 г.

«Подводные камни» при идентификации примесей в продуктах органического синтеза методами УФ- и масс-спектрометрии.

Удалов А.В., Черепанова Н.Д., Пушкин С.В., Якухнов С.А., Юнин М.А.

Университет «Сириус», ф.т. Сириус

udalov.av@talantiuspeh.ru

Несомненные достижения спектральных методов привели к расширению возможностей исследователей в области идентификации примесей в продуктах тонкого органического синтеза, в частности, в фармацевтической разработке и производстве. Но с другой стороны они сформировали у менеджеров, технологов, медиков и даже некоторых химиков-синтетиков иллюзию простоты задачи. Бытует мнение, что достаточно ввести пробу в ВЭЖХ-МС и по масс-спектрам можно определить все примеси в субстанции.

На практике идентификация примесей на уровне десятых долей процента является значительно более сложной задачей. В докладе рассмотрены основные причины и пути разрешения проблем на примере успешной идентификации примесей в нескольких продуктах тонкого органического синтеза.

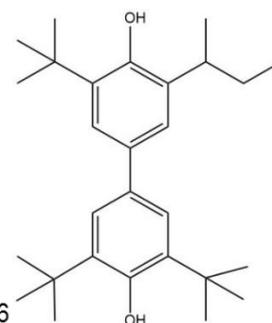
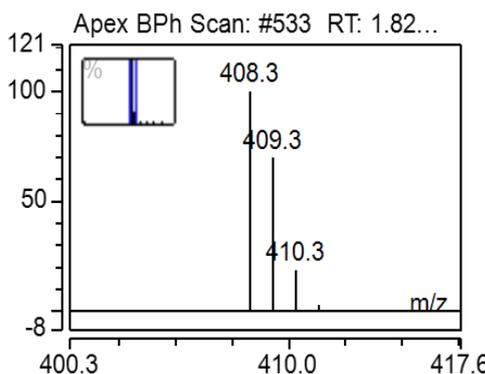
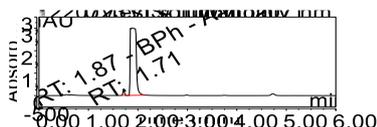


Рисунок иллюстрирует установление природы примеси, обнаруженной при производстве антиоксиданта Бисфенол-5. При анализе методом ВЭЖХ был обнаружен пик родственной примеси (RT=1,71) с УФ- и масс-спектрами очень близкими к спектрам основного вещества. Тандемная масс-спектрометрия также не позволила идентифицировать примесь. Лишь выделив препаративной ВЭЖХ свыше 3 мг примеси, и применив двумерную ЯМР спектрометрию, удалось установить структуру, показанную на рисунке.

Обнаружение продуктов трансформации высокотоксичных фосфорорганических соединений в объектах окружающей среды методом ВЭЖХ-МС/МС

Фролова А.В., Вокуев М.Ф., Родин И.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва

anastasiia.frolova@chemistry.msu.ru

Малые дозы отравляющих веществ (ОВ) могут вызывать серьезные нарушения в работе нервной системы, оказывая влияние на метаболические процессы. Неоднократные случаи использования ОВ, нарушающие положения международной Конвенции о запрещении химического оружия обуславливают необходимость разработки более совершенных методов анализа высокотоксичных фосфорорганических соединений. При попадании в окружающую среду или организм человека они превращаются в алкилметилфосфоновые кислоты благодаря их высокой реакционной способности, последние в конечном итоге медленно трансформируются в метилфосфовую кислоту. связи с чем актуальным является определение долгоживущих продуктов их деградации или так называемых маркеров ОВ.

Растения из-за их способности к аккумулярованию и сохранению метаболитов в течение длительного времени являются перспективным и малоизученным объектом для выявления случаев применения ХО и создания более надежных ретроспективных методов аналитического контроля.

В настоящей работе рассматриваются продукты трансформации фосфорорганических соединений нервно-паралитического действия: метилфосфовая кислота и некоторые её алкиловые эфиры (этил-, изопропил-, изобутил-, циклогексил-, пинаколил-). По наличию данных метаболитов в объектах можно судить о фактах применения или использования ОВ.

Целью работы являлось обнаружение и определение в растении Плющ обыкновенный и почве продуктов трансформации фосфорорганических нервно-паралитических ОВ, таких как метилфосфовая кислота и её эфиры: этиловый, изопропиловый, изобутиловый, циклогексиловый и пинаколиловый.

Для извлечения исследуемых соединений из почвы и растительного материала использовали ультразвуковую жидкостную экстракцию. Для анализа экстрактов растительных и почвенных объектов использовали жидкостную хроматографию в сочетании с тандемной масс-спектрометрией. Разработанный ВЭЖХ-МС/МС подход при использовании изотопно-меченных дейтерием внутренних стандартов был валидирован и апробирован на реальных образцах. В результате все изучаемые маркеры были обнаружены в растении, которое росло в зараженной почве в течение месяца. Таким образом, растения могут рассматриваться как дополнительный природный объект для ретроспективного анализа на предмет применения запрещенных ОВ.

Новый подход к обнаружению потенциально ошибочных записей в базах данных индексов удерживания

Хрисанфов М.Д.^{1,2}, Матюшин Д.Д.¹, Самохин А.С.²

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва

khrisanfovsmike@gmail.com

Базы данных индексов удерживания используют как в нецелевом ГХ/МС анализе для ориентировочной идентификации компонентов смесей, так и при разработке подходов к предсказанию индексов удерживания с использованием методов машинного обучения. В известных работах [1,2] предварительная фильтрация данных производится очень простым образом или отсутствует. Поскольку в последних версиях базы данных NIST RI для порядка 80% веществ представлена только одна запись, провести статистический анализ для выявления потенциальных ошибок невозможно. В то же время большой размер базы данных не позволяет провести даже выборочную оценку вручную.

Мы предлагаем подход к решению данной проблемы, основанный на предсказании индексов удерживания пятью независимыми моделями, построенными методами машинного и глубокого обучения. Четыре из них - одномерная и двухмерная свёрточные нейронные сети, полносвязная нейросеть, метод градиентного бустинга – основаны на литературных источниках [1], в качестве пятой модели добавлена регрессия на опорные вектора. Каждую из моделей обучали на полной базе данных индексов удерживания NIST RI 2017 с использованием метода кросс-валидации (с разделением набора на 5 частей, 4 части используются для обучения, а 1 – в роли тестового, процесс повторяется 5 раз для получения предсказанных значений индексов удерживания, соответствующих всем записям в базе данных).

Для каждой из пяти независимых моделей составили список, содержащий 5% соединений, для которых результаты предсказания (абсолютная или относительная ошибка) были наихудшими. После сравнения списков было найдено 2211 значений индексов удерживания, плохо предсказанных каждой из моделей. Благодаря достаточной высокой точности предсказания (MAE = 25.5 – 43.8) и неполной коррелированности ошибок моделей можно ожидать, что выбранные значения индексов удерживания являются потенциально ошибочными.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10053, <https://rscf.ru/project/22-73-10053/>

Библиографические ссылки

1. Matyushin D.D., Buryak A.K. Gas Chromatographic Retention Index Prediction Using Multimodal Machine Learning // IEEE Access. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2020. Vol. 8. P. 223140–223155.
2. Vrzal T., Malečková M., Olšovská J. DeepReI: Deep learning-based gas chromatographic retention index predictor // Anal Chim Acta. 2021. Vol. 1147. P. 64–71.

Разработка и производство тандемного квадрупольного масс-спектрометра с тройным квадруполем

Цурков Н.А.¹, Фролов В.И.¹, Ханбеков И.Ф.^{1,2}

¹ООО «ТД ХИММЕД», г. Москва

²Московский физико-технический институт, г. Москва

ivan.khan@yandex.ru

Тройной квадруполь 3-Q является одним из наиболее широко распространенных тандемов. Прибор включает последовательно соединенные квадрупольные масс-фильтры MS1, MS2, разделенные газовой ячейкой фрагментации CID. Каждый квадрупольный масс-фильтр состоит из 4 параллельных стержней, к которым прикладываются радиочастотное и постоянное напряжения. Ионный пучок пропускается по оси квадрупольного масс-фильтра и подвергается селекции по массе. Подбор напряжений позволяет пропускать ионы с выбранным отношением массы к заряду m/z (далее для простоты называемым массой), выбрасывая остальные ионы на стержни масс-фильтра. В зависимости от типа эксперимента окно пропускания либо фиксируют на выбранном m/z , либо сканируют для записи полного масс-спектра.

В тройном квадруполе источник ионов, например ESI, создает непрерывный ионный пучок. Пучок сужается, а кинетическая энергия ионов демпфируется за счет столкновений с газом в квадрупольном радиочастотном (РЧ) ионном проводнике.

Тройные квадрупольные приборы чаще всего используются для детектирования и количественного анализа веществ с известными массами родительских и фрагментных ионов. Тройной квадруполь успешно применяется, например, для исследования метаболизма лекарств в крови и тканях. В этом случае заранее известны масса соединения и массы его фрагментов в столкновительной ячейке, поэтому нет необходимости наблюдать весь спектр родительских или весь спектр фрагментных ионов. Тройные квадрупольные обладают рекордной чувствительностью. Приборы 3-Q обладают и высоким динамическим диапазоном (от 3 до 4 порядков) и незаменимы в количественном анализе.

В разрабатываемом приборе в качестве источника ионов – предполагается использовать источник с репеллером и тремя линзами для фокусирования ионного пучка. При этом корпус источника ионов заземлен. Опционально может применяться инертный источник ионов.

Также, в конструкции прибора применяется s-образный искривленный префильтр (s-shaped ion guide) для фильтрации нейтральных частиц, масс-анализатор работающий в диапазоне 10 – 1200 а.е.м., с разрешением не менее 0,5 а.е.м., и максимальной скоростью сканирования 20000 а.е.м./с. Стабильность масс (дрейф массовой шкалы) составляет не более, чем $\pm 0,1$ а.е.м. за 48 часов, максимальное количество SRM переходов 500 переходов/с., точность шкалы масс не хуже 0.1 а.е.м. в диапазоне 10-1200 а.е.м.

Столкновительная ячейка работает в диапазоне энергий 1-60 эВ, с возможностью регулировки энергии столкновений. Рабочие газы: N₂, Ar, N₂+He. Время освобождения ячейки столкновений составляет не более не более 1 мс.

Система детектирования состоит из системы линз, конверсионного динода и электронного умножителя (ФЭУ или ВЭУ).

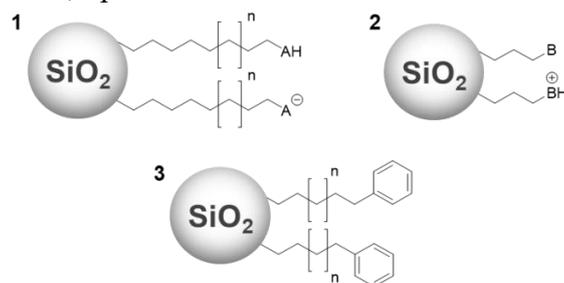
Разрабатываемый прибор является прямым конкурентом следующих импортных аналогов Thermo Fisher TSQ9000; Agilent 7010B; Shimadzu TQ8050

Мультимодальная хроматография: изучение подходов и разработка методики количественного анализа смесей амфотерных органических соединений

Черепанова Н. Д., Удалов А. В., Юнин М. А.
Университет Сириус, ф.т. Сириус
cherepanova.nd@talantiuspeh.ru

Мультимодальная хроматография (ММХ) является одним из хроматографических методов, в котором присутствуют несколько форм взаимодействия между стационарной фазой и компонентами анализируемых смесей для достижения их разделения. Различные сочетания механизмов удерживания с помощью комбинаций обращённо-фазового, нормально-фазового или гидрофильного режима хроматографирования с участием ионообменной составляющей позволяют разделять смеси, содержащие как гидрофобные, так и высокогидрофильные вещества, которые не удерживаются или плохо удерживаются в обращённо-фазовом режиме. Благодаря своей многофункциональности, ММХ является актуальной областью для исследований в области разделения смесей, содержащих вещества различной полярности и кислотности.

На рисунке в общем виде показаны лишь некоторые из возможных комбинаций неподвижных фаз для ММХ, представленные на сайте Helix Chromatography.



1 – ОФ вариант с терминальными катионообменными группами, 2 – вариант стационарной фазы для хроматографии гидрофильных взаимодействий, сочетающийся с анионообменными фрагментами, 3 – сочетание гидрофобной цепи и ароматических лигандов, способных к образованию специфических р-π и π-π взаимодействий.

В нашей работе в качестве объектов исследования были использованы исходные реагенты и основные интермедиаты синтеза золедроновой кислоты с целью разработки метода количественного определения целевой кислоты и её примесей. В связи с тем, что исследуемые вещества обладают различными кислотными свойствами, была поставлена задача создания универсального метода для всего набора соединений с целью как мониторинга конверсии исходных веществ на каждой стадии, так и определения количественного содержания основных примесей в конечном продукте.

Подобраны и апробированы условия анализа с использованием колонки смешанного типа для первых двух стадий синтеза золедроновой кислоты, позволяющий оценивать глубину протекания реакций и чистоту получаемых полупродуктов. Стоит отметить, что ароматическая природа соединений и состав подвижной фазы, используемых в работе, позволяет использовать как спектрофотометрическое детектирование (при использовании фосфатного буферного раствора), так и масс-спектрометрическое (в случае применения формиата аммония).

Оптимизация и подбор условий для модификации метода для определения примесей в субстанции золедроновой кислоты проводятся в настоящее время.

Сорбционное извлечение фенольных соединений из лекарственного растительного сырья неткаными полимерными материалами

*Чубукина Т.К., Темердашев З.А., Петренко Ю.А., Виницкая Е.А., Киселева Н.В.
Кубанский государственный университет, Краснодар
t.chubukina@yandex.ru*

Существуют различные методы выделения и концентрирования биологически активных веществ из экстрактов лекарственного сырья, из которых наиболее предпочтительна твердофазная экстракция. В последнее десятилетие становится актуальным применение полимерных сорбентов на нетканой основе, обладающих особыми свойствами: высокой удельной площадью поверхности, высокопористой структурой, малым диаметром пор и возможностью их регуляции, простотой в получении и эксплуатации, широким выбором полимеров. Предварительное концентрирование аналитов позволяет расширить возможности методики определения минорных компонентов.

Зверобой продырявленный (*Hypericum perforatum* L.) активно применяют в медицине для борьбы с депрессией, инфекционными и другими заболеваниями. Лекарственные экстракты на его основе богаты флаваноидами, фенольными кислотами и другими фитоконпонентами, оказывающими мягкий терапевтический эффект. В настоящем исследовании рассмотрена возможность применения нетканых волокон для сорбционного извлечения фенольных соединений (ФС) из экстрактов зверобоя продырявленного.

Исследованы условия сорбции ФС из водного и водно-этанольного модельных растворов, содержащих протокатеховую (ПКК) и хлорогеновую (ХГК) кислоты, рутин (РТ), кверцетин (КВЦ), на нетканых материалах на основе полиуретана (ПУ). Эффективность извлечения оценивали по степени сорбции ФС, процесс которого контролировали методом ВЭЖХ-ДМД. Изучили влияние ряда факторов – площади волокна, времени контакта с раствором, предварительной активации и pH, на сорбцию ФС из водных и водно-этанольных экстрактов зверобоя продырявленного, полученных ультразвуковой обработкой. Аналогично оценили эффективность сорбции аналитов на полиамидном (ПА) и полиакрилонитрильном (ПАН) волокнах.

Результаты показали, что полиамидные и полиакрилонитрильные волокна практически не сорбируют ФС из водно-этанольного экстракта, степени сорбции ПКК, ХГК, РТ, КВЦ полиуретаном близки к данным, полученным для модельной смеси этих веществ. Степень сорбции менее полярных ФС из водного экстракта полиамидными волокнами достигала 80% вне зависимости от кондиционирования. Для ПАН кондиционирование водой повысило степени сорбции менее полярных ФС из экстракта до 70%. ПА и ПАН более полярные соединения не сорбировали.

Исследования проводили в рамках проекта Госзадания Минобрнауки РФ № FZEN-2023-0006 с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского государственного университета.

Авторы выражают благодарность д-ру хим.наук, профессору С.Ю. Доронину и канд.хим.наук, доценту А.И. Аржанухиной Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского за предоставленные сорбционные материалы.

Изучение фотолиза тротила ультрафиолетом и видимым светом в этанольных, водно-этанольных и водных растворах масс спектрометрией с ионизацией электрораспылением и аэродинамическим/термическим распадом капель

Шевень Д.Г., Первухин В.В.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева (ИНХ СО РАН), г. Новосибирск
sh_dim@ngs.ru*

Предложен способ ионизации аэрозоля для масс-спектрометрии при окружающих условиях – ионизация аэродинамическим/термическим распадом капель. (Aerodynamic Thermal Breakup Droplet Ionization – ATBDI). Данный метод позволяет отслеживать фотохимические реакции в режиме реального времени. Кроме того, ATBDI позволяет изучать термическое разложение продуктов фотолиза и оценивать термостабильность этих соединений.

Экспериментально показано, что процесс фотолиза тротила в растворах зависит от природы растворителя (вода, водно-этанольная смесь, этанол). Результаты фотолиза различаются как визуально, так и по спектрам поглощения и масс-спектрам (как в стандартной масс-спектрометрии электрораспылением, так и в предложенном недавно методе ATBDI масс-спектрометрии). В целом, присутствие этанола в растворе с тротилом способствует полимеризации тротила при фотолизе в ближнем ультрафиолетовом свете (UVA- vis) и эффективность полимеризации увеличивается с уменьшением длины волны облучающего света. Поскольку особенностью фотохимии некоторых соединений в спиртах (в отличие от водных растворов) является перенос электронов от растворителя к возбужденному светом соединению, мы предполагаем, что эффективность фотолиза (полимеризации) тринитротолуола в этанольном и водно-этанольном растворе базируется на этом механизме.

Так как фотолиз является одним из основных путей трансформации растворов тротила в окружающей среде, эти знания могут быть применены при обработке отходов, содержащих токсичные тротил подобные соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-29-01265.

Оценка метаболической стабильности соединений-кандидатов в лекарственные средства с помощью ВЭЖХ-МС/МС. Получение микросомальной фракции печени крыс

*Юнин М.А., Касаткина М.А., Крапивин Б.Н., Ситикова В.А., Терскова А.П., Удалов А.В.
Университет Сириус, ф.т. Сириус,
yunin.ma@talantiuspeh.ru*

Оценка фармакокинетических характеристик соединений-кандидатов в лекарственные средства на моделях *in vitro* является важной частью доклинических исследований. Оценка стабильности в микросомах печени это один из важнейших тестов. Соединения с низкой метаболической стабильностью обладают слишком коротким периодом полувыведения, часто образуют реактивные метаболиты, для достижения желаемого терапевтического эффекта требуются высокие дозы препарата. Соединения с медленным метаболизмом обладают длительным фармакологическим эффектом и периодом полувыведения, могут приводить к межлекарственному взаимодействию, токсическим эффектам, не могут применяться в качестве препаратов с быстрым и непродолжительным действием (например, в качестве обезболивающих).

В результате проведенных экспериментов была разработана следующая методика: 1 мкМ тестируемого соединения инкубировали с микросомальной фракцией печени крыс (Gibco, США) при 37°C в присутствии NADPH (кофактор ферментов фазы I метаболизма) или UDPGA (кофактор ферментов фазы II метаболизма). В качестве буферного раствора использовали 0.1 М фосфатный буферный раствор (75 мМ Na₂HPO₄, 25 мМ NaH₂PO₄, pH = 7,4). Реакцию останавливали во временные точки 0, 5, 15, 30, 45 мин путем добавления ацетонитрила с 5 мкМ диклофенака (внутренний стандарт). По кинетике убыли тестируемого соединения в процессе инкубации рассчитывали период полувыведения и клиренс. ВЭЖХ-МС/МС анализ проводили на жидкостном хроматографе «UltiMate 3000 UHPLC» (Thermo, США) с масс-спектрометрическим детектором «EVOQ Elite» (Bruker, США) с ионизацией электрораспылением. В каждой серии измерений проводили анализ контрольных соединений – соединений с известными значениями клиренса: верапамил (субстрат цитохрома P450), 7-гидроксикумарин (субстрат УДФ-глюкуронилтрансферазы). Для тестируемых соединений также проводили компьютерный прогноз путей метаболизма с помощью программ GLORYx, SMARTCyp, BioTransformer 3.0.

В ходе экспериментов по оптимизации состава инкубационной смеси установлено, что при использовании фосфатно-солевого буферного раствора с хлоридом натрия (137 мМ NaCl, 10 мМ Na₂HPO₄, 1,8 мМ KH₂PO₄, 2,7 мМ KCl, pH = 7,4) наблюдается разделение водной и органической (ацетонитрил) фаз, что приводит к неправильным результатам анализа (значения клиренса занижены в несколько раз).

Коммерчески доступные микросомы печени являются дорогостоящим реактивом. Поэтому разработка методики получения микросом является актуальной задачей. Нами была разработана методика выделения микросомальной фракции из печени нелинейных крыс (БиоПитомник СТЕЗАР, Россия), основанная на разной скорости осаждения субклеточных структур печени при центрифугировании. Полученные нами микросомы и коммерчески доступные микросомы от компании Gibco обладают схожими характеристиками (проводилось сравнение содержания общего белка и сравнение значений клиренса для верапамила и 7-гидроксикумарина с помощью разработанного теста).

Применение масс-спектрометрии в разработке лекарственных средств и подготовке специалистов в области медицинской химии

Юнин М.А., Черепанова Н.Д., Касаткина М.А., Терскова А.П., Удалов А.В.
Университет Сириус, ф.т. Сириус
yunin.ma@talantiuspeh.ru

Разработка нового лекарственного средства является длительным процессом, состоящим из многих этапов: поиск мишени, дизайн библиотеки химических соединений, поиск и оптимизация соединения-лидера, разработка готовой лекарственной формы, доклинические и клинические исследования, промышленное производство. Разработка начинается с поиска мишени и тестирования соединений-кандидатов на их активность по отношению к мишени, например, способности ингибировать активность фермента. На данной стадии разработки важно подтвердить структуру синтезированных соединений-кандидатов, проконтролировать их чистоту, наличие примесей и продуктов деградации. В Университете Сириус подтверждение структуры синтезируемых соединений и проверку их чистоты проводят на жидкостном хроматографе «Vanquish Flex» с диодно-матричным детектором «DAD FG» и одноквадрупольным масс-спектрометрическим детектором «ISQ EM» с ионизацией электрораспылением (Thermo, США). Разработан экспрессный метод продолжительностью 6 мин на колонке Agilent Poroshell 120 EC-C18. Для анализа сложных смесей, содержащих соединения с разными физико-химическими свойствами, используется гидрофильная или смешанная хроматография. Идентификация соединений, которые плохо ионизируются с помощью ионизации электрораспылением проводится на газовом хроматографе «Кристалл 5000» с одноквадрупольным масс-спектрометрическим детектором «МСД» с ионизацией электронным ударом (Хроматэк, Россия).

Соединения-кандидаты, которые проявляют биологическую активность *in vitro* в отношении мишени часто обладают неудовлетворительными фармакокинетическими характеристиками (ADME свойствами): слишком коротким периодом полувыведения, плохой всасываемостью из ЖКТ и др. Важно отбраковать такие соединения до стадии дорогостоящих доклинических и клинических испытаний на животных. Тандемная масс-спектрометрия является незаменимым методом при исследовании фармакокинетических параметров на моделях *in vitro* (например, при исследовании проницаемости на клеточной линии Caco-2 или оценки стабильности соединения в микросомах печени). Ярким примером возможностей тандемной масс-спектрометрии является методика, с помощью которой за 1 анализ можно оценить степень ингибирования соединением-кандидатом сразу 6-8 изоформ цитохрома P450 с целью прогнозирования межлекарственного взаимодействия. В Университете Сириус исследование фармакокинетических параметров проводят на жидкостном хроматографе «UltiMate 3000 UHPLC» (Thermo, США) с масс-спектрометрическим детектором «EVOQ Elite» (Bruker, США). Разработаны методики для оценки всасываемости, распределения, метаболизма и экскреции синтезированных соединений-кандидатов.

В Университете Сириус открыта магистерская программа по медицинской химии. В рамках диссертационного исследования студенты проводят поиск новых эффективных и безопасных антибактериальных и противоопухолевых препаратов. Хроматографическое и масс-спектрометрическое оборудование активно используется в ходе образовательного процесса, как в магистратуре, так и в краткосрочных образовательных модулях.

V АНАЛИЗ РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ

Зависимость распределения металлов в почвенном профиле виноградников

*Абакумов А.Г., Каунова А.А., Абакумов П.Г., Гупич Е.Ю.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
abakumovleks@gmail.com*

Основное поступление элементов в виноград и вино происходит из почв виноградника. Минеральный состав растений в значительной степени определяется химическим составом почв, однако не повторяет его. Участвуя в геохимических процессах, виноградная лоза избирательно поглощает необходимые ей элементы в количествах, соответствующих ее физиологическим и биохимическим потребностям из почвы. Доказано влияние химического состава почвы на вкусоароматические характеристики вина, а существующие взаимосвязи между минеральным составом винограда и почвы с места его произрастания позволяют установить сортовое и региональное происхождение вина за счет формирования «элементного образа». Выявление критериев региональной принадлежности вин основано на получении и анализе большого массива данных об анализируемых объектах с последующей его обработкой хемометрическими методами, позволяющими выявить скрытые взаимосвязи между компонентами вин.

Тем не менее, прослеживаемая последовательная корреляция между элементным составом от почвы к вину не установлена, не совсем ясным также представляется влияние химических показателей почвы на формирование элементного состава различных сортов винограда. В первую очередь это связано с технологическими приемами при получении вин, способами и условиями выращивания винограда (применение различных видов удобрений и подкормок, а также загрязнение вод и воздуха).

В работе рассматривается установление элементного состава в системе почва-виноград и выявление взаимосвязей между ними. Были изучены образцы винограда сортов Каберне-Совиньон и Шардоне, отобранные на территории Анапо-Таманской зоны Краснодарского края. Также анализировали почвы, на которых возделывали виноградные лозы указанных сортов. Образцы почв отбирали в период созревания ягод способом конверта. Элементный состав образцов устанавливали методами ИСП-МС (iCAP RQ, Thermo Fisher Scientific) и ИСП-ОЭС (iCAP 7400, Thermo Fisher Scientific).

Для изучения характера поступления металлов в системе почва-виноград рассматривали валовую форму извлечения элементов из почв (для оценки степени извлечения элементов от общего их содержания) и подвижную форму извлечения элементов ацетатно-аммонийной вытяжкой, близкой по кислотности к почвенному раствору, образующемуся на поверхности корней растений. В системе почва-ягода были изучены корреляционные связи элементов, а по показателю «биологический коэффициент поглощения» оценена степень усвоения подвижных форм металлов почв ягодами винограда.

Исследования проводились с использованием научного оборудования Эколого-аналитического центра коллективного пользования Кубанского государственного университета при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00056).

Влияние технологии производства вин на формирование элементного состава

*Абакумов А.Г., Темердашев З.А., Каунова А.А., Халяфян А.А.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
abakumovleks@gmail.com*

Информация о содержании металлов в винах важна не только для виноделов и дистрибьютеров, но и потребителей винопродукции. Минеральный состав вина оказывает большое влияние на формирование вкуса, аромата и цвета готовой продукции. Содержание металлов в винах имеет также первостепенное значение в вопросах, связанных с аспектами здоровья потребителя. Так избыточные концентрации элементов могут негативно влиять на потребительские свойства продукта и здоровье потребителя, их содержание в вине регулируется нормативами Международной организации винограда и вина (МОВВ). При этом элементный состав вин является одним из основных показателей их сортовой и региональной принадлежности. Существующие взаимосвязи между минеральным составом вина, винограда и почвы с места произрастания винограда позволяют с высокой достоверностью установить сортовое и географическое происхождение вина за счет формирования «элементного образа», характерного для сорта вина, возделанного на конкретной территории.

В идеальном случае элементный состав вина должен зависеть только от минерального состава почвы, винограда и климатических условий, а не от технологии его производства, транспортировки или хранения. Однако, взаимосвязь в цепочке почва-виноград-вино может нарушаться из-за того, что большую роль в формировании элементного состава вина играют технологические приемы при получении вин, например, их стабилизации и осветлении с использованием вспомогательных материалов.

В данной работе рассматривается исследование влияния суспензий бентонитовых глин различных производителей и с различных месторождений на катионный состав виноматериалов сортов Каберне-Совиньон, Мерло и Молдова. В качестве оклеивающих агентов исследовали 32 образца бентонитовых глин, произведенных в различных странах, различной степени дисперсности и торговых марок. Оклеивку виноматериалов проводили в ООО «Микровиноделие» ФГБНУ СКФНЦСВВ. Элементный состав виноматериалов устанавливали методами ИСП-МС (iCAP RQ, Thermo Fisher Scientific) и ИСП-ОЭС (iCAP 7400, Thermo Fisher Scientific). По результатам элементного анализа выявили, что не все используемые бентониты снижают вероятность формирования пороков вин и улучшают качество готовой винodelьческой продукции.

Из данных элементного состава виноматериалов, произведенных из сортов винограда Каберне-Совиньон, Мерло и Молдова и обработанных бентонитовыми глинами различных производителей, установили, что наблюдается разнонаправленное изменение минерального состава. С позиции безопасности напитка все исследованные бентониты могут быть рекомендованы к использованию при производстве вин.

Исследования проводились с использованием научного оборудования Эколого-аналитического центра коллективного пользования Кубанского государственного университета при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00056)

Рентгенофлуоресцентный анализ образцов твердого осадка снегового покрова с целью оценки техногенной нагрузки на урбанизированные территории

Амосова А.А.¹, Чубаров В.М.¹, Мальцев А.С.², Просекин С.Н.^{1,3}

¹Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН г. Иркутск

²Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск

*³Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск
amosova@igc.irk.ru*

Снеговой покров является природным сорбентом атмосферных пылевых частиц и может служить источником информации о воздействии промышленных выбросов на состояние компонентов окружающей среды (почв, растительности, поверхностных и грунтовых вод) и, как следствие, на здоровье населения. Поскольку пылевые частицы частично находятся в растворенном виде, важен анализ, как снеговой воды, так и вещества, осажденного после ее фильтрования. Однако сравнительно небольшая масса твердого осадка, которая в некоторых случаях не превышает 100-200 мг, и отсутствие соответствующих по составу стандартных образцов существенно ограничивают возможности элементного анализа. В данной работе для определения элементного состава образцов твердого осадка снегового покрова, отобранных на урбанизированных территориях Иркутской области в зоне влияния алюминиевого производства и теплоэнергетического комплекса, предложен комплекс методик рентгенофлуоресцентного анализа, требующий навеску не более 200 мг. Определение макроэлементного состава твердого осадка снега проведено методикой рентгенофлуоресцентного анализа на волнодисперсионном спектрометре с подготовкой проб сплавлением (определение Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn и Fe) и прессованием (определение F); определение содержаний микроэлементов (V, Cr, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Pb) проведено методикой рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном спектрометре с полным внешним отражением с подготовкой проб в виде суспензий. Для оценки правильности результатов использованы методы масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционной спектрометрии, атомно-эмиссионной спектрометрии, спектрофотометрии и потенциометрии.

Изучение твердой фазы снегового покрова позволило получить данные об атмосферных выпадениях в зимний сезон, оценить пылевую нагрузку на окружающую среду и выявить пространственные ореолы загрязнения техногенно-нагруженных пригородных районов г. Шелехова и г. Иркутска.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по проекту № 0284-2021-0005 «Развитие методов исследования химического состава и структурного состояния природных и техногенных сред в науках о Земле» с использованием оборудования Центров коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН и «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН. Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента для молодых российских ученых (№ МК-2709.2022.1.5)

Перовскитные квантовые точки состава CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$): синтез, модификация и исследование спектральных свойств

Асабин Д.А., Новикова С.А., Касимцева К.С., Грибова Е.Д.
Государственный университет «Дубна», г. Дубна
ada.20@uni-dubna.ru

Большой интерес вызывают перовскитные квантовые точки (ПКТ) в виду их высокой фотостабильности и яркости флуоресценции. Технологии на их основе оказываются наиболее перспективными из-за возможности регулирования оптических и электронных свойств, которые зависят от состава и размера ПКТ.

Главная особенность данных наночастиц в том, что они способны испускать свет в видимом диапазоне длин волн с высоким квантовым выходом при облучении их монохроматическим источником излучения. Данная особенность ПКТ вызывает большой интерес у ученых, занимающихся исследованиями и разработками диодов, солнечных панелей и иммунохроматографии.

Проблемой в области синтеза и дальнейшего использования является их стабильность. Для решения этой проблемы в ПКТ внедряют полимерные системы как природные, так и синтетические. Их внедрение улучшают люминесцентные свойства ПКТ. Данные наночастицы во многих статьях синтезируются в неполярных растворителях, в которых они большую часть времени стабильны. Неполярные ПКТ используются в оптике и электронике, однако не в медицине, потому что необходимо обеспечить стабильность ПКТ в полярных растворителях – это является большой проблемой при их разработке.

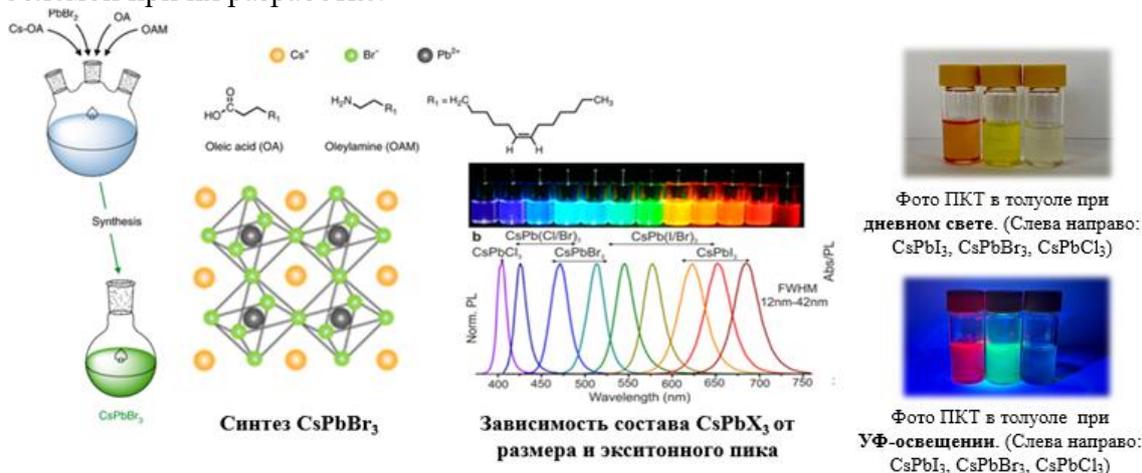


Рис. 1 – Схема синтеза ПКТ, спектры поглощения и синтезированные наночастицы CsPbX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

В данной работе с помощью спектральных методов анализа были исследованы влияния галогена X на свойства CsPbX_3 квантовых точек. Наночастицы были синтезированы эмульсионным методом, главной особенностью которого является синтез при невысоких температурах. С помощью флуоресцентного анализа (ФА) были получены экситонные пики наночастиц и их квантовые выходы. ПКТ состава CsPbBr_3 показали наибольший квантовый выход флуоресценции, что говорит о их высокой фотостабильности. Помимо этого, с помощью метода динамического рассеяния света (ДРС) были определены размеры ПКТ. Метод ФА позволяет лишь оценить какие по размерам будут наночастицы, когда в свою очередь метод ДРС наглядно показывает результаты о их размерах.

Сорбционно-хроматографическое определение фенолов в воде

Афанасьев А.О.¹, Подолина Е.А.¹, Ханина М.А.², Лежнина М.Г.²

¹Московский политехнический университет (филиал в г. Электросталь)

г. Электросталь

*²Государственный гуманитарно-технологический университет, г. Орехово-Зуево
podolina70@mail.ru*

Для контроля за содержанием фенольных соединений в очищенных сточных водах на уровне ПДК необходимо применять стадию предварительного концентрирования, которую осуществляют с помощью различных вариантов экстракции (например, жидкостно-жидкостная, твердожидкостная) или сорбции. Для сорбционного концентрирования фенолов из водных растворов чаще всего используют активные угли (АУ) различных марок.

Целью настоящего исследования является разработка методики сорбционно-хроматографического определения фенолов в воде.

Объекты исследования – фенол, о-, м-, п-крезолы квалификации «х.ч.», активный уголь (АУ) марки МеКС (ТУ 2568-302-04838763-2007 ЭНПО «Неорганика» г.о. Электросталь), ацетонитрил квалификации хром.ч.; концентрацию фенолов в контактных растворах определяли на жидкостном хроматографе с УФ-детектором методом абсолютной градуировки. Сорбцию и десорбцию фенолов на активном угле МеКС осуществляли по методикам, описанным ранее; расчет величины адсорбции и десорбции, обработку полученных изотерм и физико-химических параметров сорбции проводили с помощью компьютерных программ.

Экспериментально получено, что АУ МеКС практически полностью сорбирует фенолы (величина степени сорбции 95-99 %) в течение 5-6 мин при турбулентном перемешивании в статических условиях. Вид изотерм сорбции фенолов соответствует изотермам Ленгмюра, начальные участки изотерм адсорбции фенолов изогнуты, что свидетельствует мезо- и микро-пористости сорбента АУ МеКС. О-крезол способен образовывать внутримолекулярные водородные связи, поэтому его сорбционная способность несколько выше. Для описания процессов сорбции фенолов на АУ МеКС применены теория объемного заполнения пор и теория мономолекулярной адсорбции. Рассчитанные значения энергии Гиббса свидетельствуют о самопроизвольности процесса адсорбции фенолов. Десорбцию фенолов осуществляли бинарной смесью вода – ацетонитрил ($\phi_2=0,8$), выход фенолов составляет 73-83 % при элюировании в течение 30 мин.

Разработана сорбционно-хроматографическая методика определения фенола в воде: 5 см³ анализируемой воды помещают в центрифужную пробирку, подкисляют до рН 3-5, добавляют 0,0250 г АУ МеКС и перемешивают на платформе Vortex 5-6 мин со скоростью 1500 об/мин, затем полученный раствор фильтруют, АУ помещают в колонку и проводят десорбцию фенолов бинарным раствором вода-ацетонитрил в течение 30 мин. Полученный элюат хроматографируют: температура термостата для хроматографической колонки 40 °С, объем вводимой пробы – 2 мкл, подвижная фаза (ПФ) вода – ацетонитрил $\phi_2=0,6-0,8$, скорость подачи ПФ – 0,3 мл/мин, аналитические длины волн 270, 274 нм; количественное определение фенолов осуществляли методом абсолютной градуировки. Разработанная методика позволяет отдельно определять фенол и крезолы, предел обнаружения 0,1 ПДК, время проведения единичного анализа 45-60 мин, относительная погрешность определения не более 1,5 %.

Применение ИК-спектрометрии в изучении ароматических концентратов среднестиллятных фракций

Бабинцева М.В.¹, Карпухин А.К.^{1,2}, Пудовкина С.А.¹, Репина А.С.¹, Занозин И.Ю.¹

¹*Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке, г. Новокуйбышевск,*

²*Самарский государственный технический университет, г. Самара*

babintsevamv@sni.rosneft.ru

В связи со снижением запасов «традиционной» нефти, перерабатываемой большинством отечественных НПЗ, возрастает потребность в разработке современных технологий, предусматривающих вовлечение в процесс альтернативного сырья (АС) – тяжелая нефть/природный битум со значительным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) и гетероатомных соединений (ГОСТ 31378-2009. «Нефть. Общие технические условия»). Однако переработка АС невозможна без предварительной оценки совместимости с основным сырьевым потоком.

Актуальность комплексных исследований, направленных на изучение состава и свойств АС, а также химического состава среднестиллятных фракций (СДФ), выделенных из АС, очевидна. Результаты детальных исследований с привлечением спектральных методов важны и необходимы для разработки инновационных технических решений рационального использования тяжелого углеводородного сырья с целью получения конкурентоспособных нефтепродуктов.

В настоящем докладе рассмотрен только вопрос сопоставительного исследования ароматических концентратов, полученных из СДФ традиционной нефти - Обр. 1 (Кротовское месторождение) и сверхтяжелой нефти - Обр. 2 (Тагульское месторождение) методом ИК-спектрометрии.

На аппарате АРН-2 провели фракционирование исследуемых нефтей с выделением среднестиллятной фракции (СДФ) 200-360⁰С.

Объекты исследования – ароматические концентраты получали путем разделения СДФ методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии (ЖАХ) на активированном силикагеле марки АСК. Граница между парафино-нафтеновыми и ароматическими углеводородами устанавливалась по значению коэффициента преломления. К легким моноциклическим ароматическим углеводородам (МАУ) относили углеводороды с коэффициентом преломления 1,4900-1,5300. Инфракрасные спектры (ИКС) МАУ получены на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-1201 в диапазоне 400-1700 см⁻¹. Образцы наносились на пластины из КВг в виде плёнки. Расшифровка ИКС проводилась на основании литературных данных и с использованием таблиц характеристических полос поглощения.

Проведенное сравнительное изучение структуры ароматических концентратов показало, что в интервале частот 400-1700 см⁻¹, ароматические концентраты отличаются по количеству замещенных, длине цепочки и по степени разветвленности. Исследования продолжаются и необходимы для принятия технико-экономических решений при планировании производства при переработке смешанного сырья.

Анализ реальных объектов на содержание глюкозы с использованием нанокompозита ПММ-Ag⁰

Брагина С.К., Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Гавриленко М.А.
Томский государственный университет, г. Томск
gavrilenko@mail.tsu.ru

Одним из актуальных направлений аналитической химии является разработка простых неинвазивных методов для мониторинга уровня глюкозы в организме человека. Среди различных методов определения глюкозы наибольшее распространение получил глюкозооксидазный метод, отличающийся высокой специфичностью, и в основе которого лежит реакция окисления глюкозы под действием фермента глюкозооксидазы до глюконовой кислоты с образованием пероксида водорода. Для определения выделившегося пероксида водорода используют окислительно-восстановительные реакции с различными реагентами, катализируемые пероксидазой. В последнее время большое внимание уделяется использованию в качестве хромогенного агента наночастиц серебра (НЧ Ag), это обусловлено наличием эффекта поверхностного плазмонного резонанса (ППР) и пероксидазоподобной активности, что позволяет отказаться от использования пероксидазы для упрощения и снижения стоимости анализа. Известно большое количество исследований, в которых определение глюкозы при участии НЧ Ag проводят, иммобилизуя наночастицы в твердую фазу. Нами в качестве твердого носителя и стабилизатора НЧ серебра была использована полиметакрилатная матрица (ПММ). Синтез наночастиц серебра в ПММ проводили термическим восстановлением в течение 5 минут при температуре 140 °С предварительно иммобилизованных ионов серебра путем их экстракции из раствора AgNO₃ концентрации 5·10⁻⁴ моль/л в течение 1-3 минут.

Определение глюкозы с использованием ПММ-Ag⁰ проводили по схеме, представленной на рисунке, в два этапа: на первом этапе к анализируемой пробе добавляли глюкозооксидазу, на втором этапе в растворы добавляли ацетатный буфер и опускали образцы ПММ-Ag⁰. Предел обнаружения в зависимости от температуры и времени контакта ПММ-Ag⁰ с анализируемым раствором составляет 0,01 – 0,09 ммоль/л, что позволяет использовать нанокompозит для определения содержания глюкозы не только в крови, а также в моче и слюне человека.

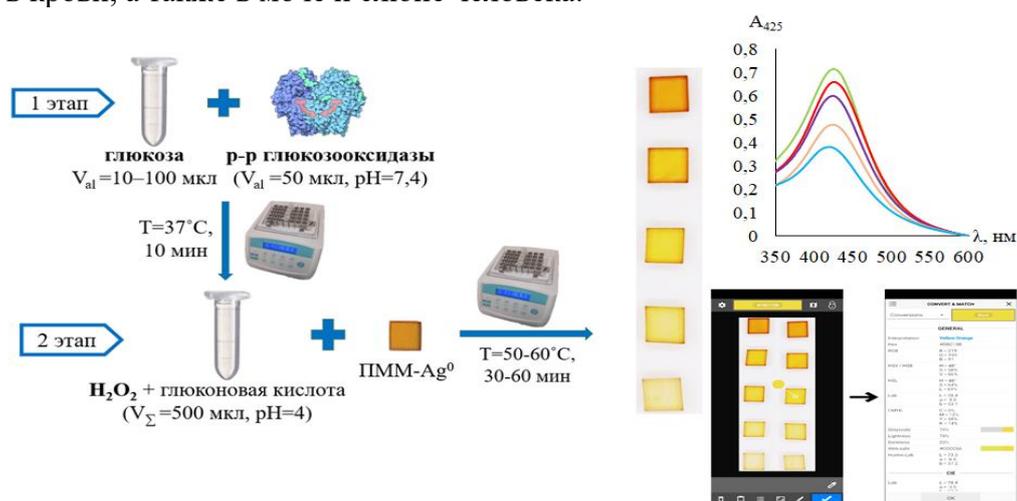


Рис. Схема определения глюкозы с использованием нанокompозита ПММ-Ag⁰

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-23-00590.

Экспресс-технологии обнаружения взрывчатых веществ

Буряков И.А., Буряков Т.И.

Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова,

г. Сосновый Бор

buryakovia@gmail.com

Описаны типичные объекты обнаружения экспресс-технологиями инструментального анализа – следы/микрочастицы взрывчатых веществ на различных поверхностях или их пары в воздухе, как признаки присутствия взрывных устройств или зарядов взрывчатых веществ. Проведен анализ и сопоставление основных аналитических и эксплуатационных характеристик при обнаружении паров, следов/микрочастиц и макроколичеств взрывчатых веществ:

– дистанционных лазерных спектроскопических технологий (лазерной абсорбционной инфракрасной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, спектроскопии лазерной фотофрагментации / лазерно-индуцированной флуоресценции, лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии и их комбинаций);

– спектрометрии ионной подвижности (времяпролетной и аспирационной спектрометрии ионной подвижности, спектрометрии приращения ионной подвижности, тандемных и гибридных технологий на их основе);

– высокоскоростной газовой хроматографии на основе капиллярных, поликапиллярных и насадочных колонок;

– оптических химических технологий на основе флуоресценции, хемилюминесценции, поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния, поверхностного плазмонного резонанса, волноводных эффектов, колориметрии;

– электрических (металл-оксидных, органических полупроводниковых, диэлектрической проницаемости, оптоэлектронных), электрохимических, термометрических сенсоров;

– масс-чувствительных сенсорных технологий.

Рентгеноабсорбционное обогащение минерального сырья

Гоганов А.Д., Лукьянченко Е.М.

АО «ИЦ Буревестник», г. Санкт-Петербург

Поиск эффективного метода обогащения сырья является важной стратегической задачей развития горно-обогатительных предприятий. Благодаря сравнительной простоте реализации и проработанности теории все большее распространение на практике приобретает рентгеноабсорбционный метод, основанный на различии ослабления рентгеновского излучения отдельными фрагментами исследуемого объекта.

Принцип действия рентгеноабсорбционного оборудования заключается в следующем: куски руды с помощью вибропитателя подаются на транспортировочный механизм и далее в зону измерения, рентгеновское излучение просвечивает образец и регистрируется детектором излучения. При этом неравномерность ослабления излучения, определяющаяся химическим составом пробы, позволяет сформировать контрастные участки на оцифрованном рентгенографическом изображении куска породы. Расчет площадей интересующих контрастных зон по отношению к общей площади исследуемого куска породы позволяет сформировать признак разделения. Далее система управления оборудования согласно установленному признаку разделения породы разделяет материал на технологические продукты: концентраты и хвосты.

Интенсивность пучка рентгеновского излучения после прохождения слоя вещества толщиной d описывается законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$I_d(E) = I_0(E) \cdot e^{-\mu(E) \cdot d}$$

где: $I_d(E)$ – интенсивность излучения, прошедшего через объект;
 $I_0(E)$ – интенсивность излучения, падающего на объект;
 $\mu(E)$ – коэффициент ослабления излучения, зависящий от атомного номера вещества (Z) и энергии излучения (E);
 d – толщина объекта.

Результатом измерения материала на аппаратуре рентгеноабсорбционного метода является рентгеновский снимок (рентгенограмма), который обрабатывается по специальному алгоритму. Полученные данные оцифровываются, переводятся в графический вид и обрабатываются программным обеспечением. Для учета геометрических условий измерения и снижения влияния различий в крупности кусков может быть использовано отношение результатов измерений интенсивности прошедшего излучения в двух каналах регистрации: канале низких энергий и канале высоких энергий, а так же технология лазерной триангуляции. Использование высокоэнергичного рентгеновского излучения обеспечивает высокую проникающую способность метода, однако при этом куски руды с низкой ослабляющей способностью на рентгеновском снимке становятся невидимыми, что затрудняет настройку разделительной системы сепаратора. Использование низкоэнергетичного излучения позволяет хорошо видеть контуры кусков, однако это излучение характеризуется низкой проникающей способностью. Использование энергии в двух диапазонах позволяет повысить селективность метода и сделать более заметным границы минералов в составе куска. Рентгенооптическая схема сепаратора при которой источник первичного рентгеновского излучения и детектор-приемник излучения расположены на противоположных сторонах позволяет оценить содержание полезного компонента во всем объеме куска.

Преимущества рентгеноабсорбционных сепараторов АО «ИЦ «Буревестник»:

- высокая селективность разделения продуктов
- высокая кондиция концентрата;
- сравнительно низкие эксплуатационные затраты;
- отсутствие влияния на окружающую среду.

Оценка равновесности модели электротермического микродвигателя

Горбунков В.И., Шалай В.В.

*Омский государственный технический университет, г. Омск
vigorbunkov@list.ru*

Особенностью конструкции корректирующих электротермических микродвигателей (ЭТМД) космических аппаратов [1] является небольшой замкнутый объем, заполненный плазмой, обтекаемой потоком холодного газа, со стенками непрозрачными для оптического излучения. Равновесность плазмы может быть нарушена в результате оттока частиц вместе с вытяжкой плазмы из зоны разряда в процессе продува рабочего газа. Исследуя плазму дугового разряда в аргоне высокого давления, некоторые авторы отмечают, что даже при высоком значении концентрации электронов $n_e = 3.0 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, плазма может быть не равновесной. Тем не менее, для большинства используемых плазменных источников на основе свободно расширяющихся импульсных разрядов диагностика исследуемой плазмы проводится в рамках модели, близкой состоянию локального термического равновесия (ЛТР). Поэтому правомочность применения такой модели к оценке состояния плазмы ЭТМД требует подтверждения.

При определении кинетических параметров потока аргона в демонстрационной модели ЭТМД, методами эмиссионной спектроскопии в приближении локального термического равновесия была получено значение электронной температуры $T_e = 6725 \pm 740^\circ \text{ K}$ [2]. Регистрация спектров проводилась с использованием спектрометра «Ava-Spec-ULS204L-5-RM» через сопло демонстрационной модели при работе микродвигателя при рабочем давлении $P_{\text{Ar}} = 101.3 \times 10^3 \text{ Па}$, напряжении питания 19 В, токе 3 А и удельном расходе аргона $5 \times 10^{-2} \text{ Г/с}$.

В ходе изучения спектров газоразрядной плазмы в потоке инертного газа аргона был обнаружен спектр молекулы N_2 , расположенный в полосе от $\lambda = 330 \text{ нм}$ до $\lambda = 337 \text{ нм}$. В нем зарегистрировано присутствие трех узких линий излучения атома аргона (при $\lambda_1 = 331,5 \text{ нм}$; $\lambda_2 = 333,5 \text{ нм}$; $\lambda_3 = 335,9 \text{ нм}$) небольшой интенсивности. Исходя из известных фактов присутствия азота в среде аргона (не менее 2 %), наличие в спектре разряда молекул азота N_2 не вызывает сомнения. Поэтому указанная спектральная полоса была отнесена к вращательной структуре спектра излучения полосы 2^+ системы переходов $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ молекулы N_2 . По интенсивности вращательной структуры спектра этого диапазона (330-337) нм была проведена оценка температуры, которая оказалась равной $T_{\text{rot}} = (6-7) \times 10^3 \text{ K}$. Найденная температура может относиться к газовой температуре аргона, в котором присутствует незначительная доля азота. Полученная температура газа практически совпадает с величиной электронной температуры аргоновой плазмы $T_e = 6725 \pm 740^\circ \text{ K}$, полученной с помощью «больцмановской экспоненты», благодаря чему можно утверждать о состоянии модели аргоновой газоразрядной плазмы ЭТМД, как о состоянии локального термического равновесия (ЛТР).

Библиографические ссылки

1. Артюхов Ю.А., Ключников В.Ю. Ракетные двигатели для малых космических аппаратов// Космонавтика и ракетостроение. 3 (120) 2021 г. с 143-159.
2. Gorbunkov V., Grinevich V.A., Shalay V.V. Optical radiation of the plasma flow in an arcjet thruster// Proceedings of SPIE 11322, XIV International Conference on Pulsed Lasers and Lasers Applications, 113222T (11 December 2019); doi:10.1117/122550610.

К вопросу об индикации микропримесей в элементарном фторе

Громов О.Б., Утробин Д.В.
АО «ВНИИНМ», г. Москва,
OIBGromov@bochvar.ru

Для получения гексафторида урана в промышленном объеме применяют элементарный фтор. До недавнего времени чистота фтора вполне удовлетворяла потребностям конверсионного производства. Основная примесь - фтороводород, - не оказывает влияния на получение продукта нормируемого качества. Для предотвращения попадания в UF₆ рудных примесей используют чистое сырьё, а затем UF₆ доочищают от примесей, образующих летучие фториды - SiF₄, POF₃, MoF₆, CrO₂F₂ и др., - с помощью различных методов, например, «тренировка» ёмкостей с UF₆, очистительный каскад и др.

Однако, в связи с ужесточением требований по содержанию примесей в UF₆, поступающего для разделения изотопов урана на современных высокопроизводительных, но и более «капризных», газовых центрифугах (ГЦ), получаемый в настоящее время UF₆ сублиматного производства перестал удовлетворять по содержанию некоторых примесей. К таким примесям относятся соединения азота, содержание которого в настоящее время не должно превышать 5 ppm, а в дальнейшем 1 ppm (0,0001 %). Как предполагается, в среде элементарного фтора и гексафторида урана азот может образовывать летучие соединения, такие как NOF, NO₂F, NOF₃, NF₃, образуя с UF₆ и HF аддукты состава NO_xF·UF₆ и NO_xF·nHF, осаждаемые при десублимации UF₆. В процессе испарения UF₆ при 80 – 100 °С аддукты разлагаются, и нитрофториды вместе с потоком UF₆ попадают в каскад ГЦ, осаждаются на внутренних поверхностях и ведут к нарушению их работы вплоть до остановки.

Если твёрдое сырьё и прочие необходимые реагенты перед применением анализируют на содержание азота с помощью разработанных методик от 0,00005 % и выше, то в процессе получения F₂ и UF₆, проведение анализа с использованием этих методик практически невозможно.

Для оперативного контроля производственного процесса требуется экспресс-анализ элементарного фтора и гексафторида урана на содержание азотных соединений – оксиды и нитрофториды. И такой экспресс-анализ (выдача результата не более чем через один час, а лучше в режиме on-line), по-видимому, возможно разработать только с применением спектральных методов.

Вот поэтому мы и обращаемся к столь солидному сообществу спектралистов за помощью.

Необходимо предупредить потенциальных разработчиков метода, что среды фтора и смеси фторидных газов требует специальных знаний и навыков работы, а очень высокая химическая активность фторидных соединений, в т.ч. при 80 – 120 °С и при 1000 °С, подразумевает применение коррозионностойких конструкционных материалов (из металлов это Ni, Cu, Au, спецсплавы).

Вопросы взаимодействия предлагаем решать в рабочем порядке.

Контакты: г. Москва, ул. Рогова, д. 5А, АО «ВНИИНМ», нач-к отдела Утробин Д.В. E-mail: DVUtrobina@bochvar.ru, тел. +7 499 190 8999 доб. 8268; или вед. науч. сотр. Громов О.Б. E-mail: OIBGromov@bochvar.ru, тел. +7 906 098 3169.

Исследование элементного состава почв и растений Садоно-Унальской котловины методами АЭС-ИСП и МС-ИСП

Громяк И.Н., Догадкин Д.Н., Голубев Ф.В., Колотов В.П.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва

gnom.motl@bk.ru

В результате добычи и обогащения полиметаллических руд в горной Осетии образуются ореолы рассеивания элементов и происходит загрязнение окружающих территорий (Pb, Zn, Cd, Cu, Ni, As и др.). Накопление и миграция ряда элементов в системе почва-растение превышает ПДК. Выявление растений концентраторов и гиперконцентраторов элементов в местах рудных и техногенных аномалий – одна из важнейших задач геохимической экологии растений.

Методом АЭС-ИСП и МС-ИСП проведены исследования 30 видов растений, растущих непосредственной близости к хвостохранилищу и соответствующих прикорневых проб почв каждого вида растений. Определения проводились на спектрометрах ICAP-6500 Duo и XSeries2 (Thermo Scientific).

Пробы почв (1-3 г) и листьев (1-3 г.) были высушены и гомогенизированы в вибрмельнице НК40 (Breitlander) с корундовой гарнитурой.

Разработаны методики открытого кислотного разложения для почв [1] и микроволнового кислотного разложения растительного материала в системе MARS 5 (CEM Corp., США) для растений. Анализируемая масса составляла 50 мг для почвы и 250 мг для растительного материала. Градуировка прибора проводилась по сертифицированным водным раствором фирм High-Purity standards, Merck. Правильность полученных результатов подтверждена сопоставлением результатов анализа методами ИСП-АЭС и ИСП-АЭС стандартных образцов Тр-1 травосмесь луговая и (СО) карбонатно-силикатных рыхлых отложений СГХМ-1. Представлены и обсуждены полученные результаты.

Библиографические ссылки

1. В. П. Колотов, А. В. Жилкина, В. И. Широкова, Н. Н. Догадкин, И. Н. Громяк, Д. Н. Догадкин, А. М. Зыбинский, Д.А. Тюрин. Новый подход к минерализации образцов в открытой системе для анализа геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с улучшенными метрологическими характеристиками //Журн. аналитической химии. 2020. том 75, № 5, с. 394–407.

Спектральный анализ реальных объектов нефтедобычи, нефтепереработки и нефтехимии

Занозина И.И.^{1,2}, Карпухин А.К.^{1,2}, Бабинцева М.В.¹, Занозин И.Ю.¹

¹Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке,
г. Новокуйбышевск

²Самарский государственный технический университет, г. Самара
zanozinai@sni.rosneft.ru

В данном докладе представлен мини-обзор по анализу реальных объектов – реагенты нефтедобычи/нефтепереработки, нефтяное сырье, технологические потоки и готовая продукция предприятий нефтепереработки и нефтехимии, с применением методов аналитической спектроскопии.

Четко следуя технологической цепочки и ряду объектов исследования - от сырой нефти до товарного продукта, в первую очередь необходимо отметить значимость рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) и роли отечественных анализаторов в оценке наличия коррозионно-активных хлорорганических соединений (ХОС) на стадии допуска к применению химреагентов, используемых в процессе нефтедобычи/нефтепереработки, и нефти, поступающей в переработку. Аналитиками ведущих научно-исследовательских институтов нефтедобычи и нефтепереработки, в том числе АО «СвНИИ НП» разработан комплекс методик измерений (МИ) с различными вариантами пробоподготовки (из-за сложности матриц изучаемых объектов) и широко применяется в лабораторной практике предприятий страны с целью количественной оценки ХОС, в некоторых случаях и для идентификации конкретных соединений методом газовой хроматографии.

Стандартизованные процедуры анализа нефтяного сырья и готовой продукции на предприятиях нефтепереработки и нефтепродуктообеспечения включают: **РФА** с применением энерго/волнодисперсионных анализаторов для определения основных показателей качества - массовая доля общей серы, хлорорганических соединений, металлов; **ИК-спектрометрию** для топливных потоков нефтепереработки – определение бензола в бензинах, нафталиновых в авиационных керосинах, метиловых эфиров в дизельных топливах и др.; атомно-абсорбционную спектроскопию (**ААС**) – определение широкого перечня металлов в нефтяных дистиллятах и остаточных продуктах.

Кроме определения «контрольных» показателей качества аналитическая спектрометрия применяется в научно-исследовательской и экспертной деятельности: для изучения структурно-группового состава нефтяных дистиллятов в качестве перспективного сырья при разработке новой продукции – пакетов присадок, смазочных материалов (моторных, промышленных, специального назначения и др.); при проведении различного рода экспертиз; для экспресс-анализа партий продукции по принципу «отпечатков пальцев» и т.д.

Выше перечисленные виды аналитической спектрометрии в основном обеспечены анализаторами отечественных производителей, хотя определенную часть приборных парков учреждений и предприятий составляют зарубежные спектрометры, что ставит первоочередную задачу в приборно-методическом обеспечении аналитических служб РФ - *импортозамещение*.

Применение флуориметрического метода «отпечатков пальцев» для контроля облученной пищевой продукции

Зубрицкая Я.В., Авдюхина В.М., Борщеговская П.Ю., Золотов С.А., Родин И.А., Черняев А.П., Шик А.В., Близнюк У.А., Беклемишев М.К.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва
yuryana@gmail.com*

Возрастающая популярность применения ионизирующего излучения в пищевой промышленности и сельском хозяйстве делает необходимой разработку методов идентификации факта радиационной обработки и контроля происходящих в продукции химических изменений.

Основанный на применении флуорофоров физико-химический метод «отпечатков пальцев» широко применяется для различения объектов схожих химических составов и отличается от других распространённых методов анализа своей экспрессностью и точностью определения при относительной простоте и дешевизне применения.

Работа посвящена исследованию перспективы использования метода «отпечатков пальцев» для различения облученных рентгеновским излучением в различных дозах и необлученных образцов картофеля как сразу после их обработки, так и спустя 6 дней после неё.

В эксперименте клубни картофеля сортов Агата и Лина, предоставленные СФНЦА РАН, облучались рентгеновским излучением в дозах 100 и 1000 Гр с использованием установки ДРОН УМ-2 с рентгеновской трубкой БСВ-23 с медным анодом, расположенной на физическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова. Клубни нарезают параллелепипедами размерами (15 x 5 x 5) мм³, помещали в полипропиленовые пробирки и размещали перед бериллиевым окном рентгеновской трубки. Мощность поглощённой образцами дозы определялась с помощью дозиметра Фрике и составила $1,8 \pm 0,2$ Гр/с.

Анализ методом «отпечатков пальцев» проводился спустя 2 часа после облучения, а также на 2-е и 6-е сутки после него. Для получения экстрактов образцы заливались раствором дистиллированной воды и аскорбиновой кислоты после чего помещались в орбитальный шейкер на 12-20 часов. Остальные образцы поместили в холодильную камеру в среде газообразного азота при температуре 4°C для последующего мониторинга в течение 6 суток после облучения. В полученные экстракты добавляли специально разработанные карбоцианиновые красители, вступающие с анализируемым веществом, которое предположительно образуется в образцах картофеля после воздействия излучения, в индикаторные реакции агрегации и окисления. Проводилась оценка интенсивности спектра флуоресценции смесей краситель-вещество и анализ полученных данных с помощью надстройки XLSTAT Excel. Визуализация результатов проводилась в виде двумерных графиков в координатах главных компонент и LDA-факторов.

По итогам анализа удалось различить необлученные образцы картофеля и образцы, облученные дозами 100 и 1000 Гр. Успешность различения на 0, 2 и 6 день для сорта Лина составила 100; 79,17 и 95,83%, соответственно, а для сорта Агата – 73,68; 100 и 100 %. Полученные результаты свидетельствуют о том, что физико-химический флуориметрический метод «отпечатков пальцев» позволяет выявить факт облучения клубней картофеля как сразу после облучения, так и через несколько дней после него.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 22-63-00075.

Определение полициклических ароматических углеводородов в воде и донных отложениях озера Байкал на участках с природными нефтепроявлениями

Изосимова О.Н., Горшков А.Г.

Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск

izosimova@lin.irk.ru

Природные нефтепроявления относятся к одному из феноменов озера Байкал. Нефтепроявления регистрируются как накопление нефти в донных отложениях, образование построек из битума на дне, разгрузка нефти в воды озера и появление нефтяных пятен на водной поверхности. В состав углеводородов нефти входят полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые включены в число стойких органических загрязняющих веществ и подлежат контролю в объектах окружающей среды. Определение ПАУ в воде, донных отложениях и битумных постройках характеризуется рядом методических проблем, связанных с низким уровнем концентраций ПАУ в пределах диапазона от ≤ 0.1 до 150 нг/л (бенз[а]пирен – нафталин) и присутствие ПАУ в сложной матрице углеводородов нефти при содержании в пределах диапазона от < 0.5 до 150 ppm.

В зависимости от исследуемой матрицы для определения ПАУ были предложены различные аналитические подходы. При определении ПАУ в воде разработано два варианта: 1) ЖЖЭ экстракция: объем пробы 1 л, двукратная экстракция 25 мл *n*-гексана, определение в аликвоте легколетучих ПАУ, в сконцентрированном до 0.1 мл экстракте – весь ряд приоритетных ПАУ при их концентрации в пробе не менее 0.1 нг/л; 2) микроэкстракция с простой и быстрой подготовкой пробы: 0.1 л пробы; однократная экстракция 1 мл *n*-гексана, прямой анализ экстрактов, устраняющий риск потерь легколетучих ПАУ. Минимальный объем пробы дает возможность контролировать ПАУ в крупных водоемах с отбором статистически значимого числа проб, проводить исследования, при которых объем проб воды ограничен (поверхностный микрослой, атмосферные осадки, пробы из отдаленных и труднодоступных районов). При определении ПАУ в донных осадках и битумных постройках на стадии подготовки пробы «тяжелую» битумную фракцию отделяют разбавлением раствора образца в хлористом метиле *n*-гексаном при соотношении растворителей 1:10 (об.:об.), осадок отделяют, супернатант анализируют.

Анализ подготовленных образцов проводят методом ГХ-МС-МВИ (экстракты образцов с содержанием нефти) или ГХ-МС-МЗР (экстракты воды) с хроматографией на капиллярных колонках с фазой средней полярности (50% фенил–50% метилполисилоксан), количественное определение – по методу внутреннего стандарта с применением дейтерированных ПАУ в качестве внутренних суррогатных стандартов. Внутрилабораторная прецизионность оценена 15-25% для индивидуальных ПАУ.

Установлено: суммарная концентрация ПАУ в воде не превышает 110 нг/л; токсические эквиваленты (ТЕQ) – 0.110 нг/л; ПАУ с максимальной токсичностью – бензо[а]пирен и дибензо[а,h]антрацен, аккумулируются в битумных постройках на дне озера; распространение ПАУ от участков разгрузки нефти ограничено; загрязнение воды локализовано.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ЛИН СО РАН, проект FWSR-2021-0004 (No. 121032300154-8) на базе приборного центра коллективного пользования физико-химического ультрамикрoанализа ЛИН СО РАН (ЦКП «Ультрамикрoанализ»).

Методика обнаружения запрещенных в спорте субстанций в продуктах питания животного происхождения

Ишутенко Г.В., Полосин А.В., Постников П.В., Воробьева А.С., Шидова А.А., Шаломова Е.Е., Мочалова Е.С.

*Национальная антидопинговая лаборатория (институт) Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (НАДЛ МГУ), г. Москва
ishutenko@dopingtest.ru*

В настоящее время лидирующие позиции по обнаружению антидопинговыми лабораториями в биопробах спортсменов занимают – анаболические стероиды, стимуляторы и модуляторы метаболизма (препарат Милдронат «Мельдоний»). В минимальных «следовых» концентрациях данные субстанции не могут оказать никакого влияния на биохимические процессы в организме атлетов, их спортивные показатели и дать преимущества. Субстанция «Мельдоний» содержится в лекарственных средствах под разными торговыми названиями. Известны случаи, когда следовые количества мельдония определяются у спортсменов, которые достоверно не употребляли никаких препаратов или БАД. Основной причиной подобных ситуаций могут выступать употребляемые в пищу продукты питания животного происхождения, не проходящие должный аналитический контроль (мясо к.р.с. и птицы, молоко). Производители сельхозпродукции могут добавлять в корма для животных различные вещества, которые разрешены для применения в ветеринарии. Подобные добавки в кормах могут метаболизироваться в организме животных с образованием запрещенных веществ – лекарственный препарат Эмидонол (вещество, имеющее в своей структуре фрагмент химической структуры мельдония). При применении данной добавки и соответственно употребления продуктов питания (молоко, мясо и пр.) в большинстве случаев приводит к обнаружению в допинг-пробах спортсменов запрещенных веществ (в частности мельдония). На сегодняшний день, в РФ отсутствуют валидированные аккредитованные методики по определению запрещенных в спорте субстанций в продуктах питания животного происхождения. Наиболее актуальными источниками проведенных исследований на данный момент являются работы: «Meldonium in milk and meat - An issue for professional athletes» А. Temerdashev, А. Azaryan, Е. Dmitrieva, Е. Gashimova (DOI: 10.1002/dta.3458) и «Meldonium determination in milk and meat through UHPLC-HRMS» А. Temerdashev, А. Azaryan, Е. Dmitrieva (doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04771).

Учитывая значимость существующей проблемы и последние скандалы, связанные с употреблением допинга, НАДЛ МГУ инициировало разработку методики обнаружения запрещенных в спорте субстанций в продуктах питания животного происхождения для последующей подачи заявки в ФС по аккредитации и внесения методики в область аккредитации лабораторий.

На данный момент в НАДЛ МГУ проведены мероприятия по подбору оптимальных условий пробоподготовки продуктов питания и инструментальному анализу для более 200 запрещенных соединений, а также установлены необходимые валидационные характеристики: селективность, эффект матрицы, перенос загрязнения, предел детектирования, предел обнаружения.

ГХ-МС идентификация и контроль конверсии компонентного состава газового конденсата на промышленных адсорбентах

Костина А.С.¹, Темердашев З.А.¹, Колычев И.А.²

¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар

²Газпром трансгаз Краснодар, г. Краснодар

annakostina0@gmail.com

На установках подготовки газа к транспорту (УПГТ) адсорбционного типа регенерация силикагелевых адсорбентов осуществляется при 280–290 °С. В этих условиях протекают химические реакции между адсорбированными компонентами и адсорбентами с образованием отсутствующих в природном горючем газе веществ – диметиловый эфир (ДМЭ), диметилсульфид (ДМС), тетра-, пента- и гексаметилбензолы. Процессы представляют теоретический и практический интерес, поскольку снижают концентрацию метанола в жидких отходах (технологической воде) и минимизируют содержание сероводорода во вредных выбросах, отходах и продукции – конденсате газовом стабильном (КГС).

В настоящей работе изучены компонентный состав образующегося на УПГТ конденсата газового стабильного и физико-химические процессы, протекающие между компонентами природного газа при регенерации адсорбентов.

Идентификацию компонентного состава КГС проводили на хроматографе Shimadzu GC–2010 с масс-спектрометрическим детектором GCMS–QP2010 Plus. Расшифровку спектров осуществляли по электронным библиотекам NIST–17, интегрированным в программно-аппаратный комплекс. Для достоверной идентификации компонентов принимали во внимание вещества с фактором подобия библиотечных и полученных масс-спектров не ниже 90 %. Определение метанола и ДМЭ проводили на приборе «Кристалл–2000 М» с пламенно-ионизационным детектором. Определение серосодержащих компонентов в КГС осуществляли на хроматографе Shimadzu GC–2010 с пламенно-фотометрическим детектором.

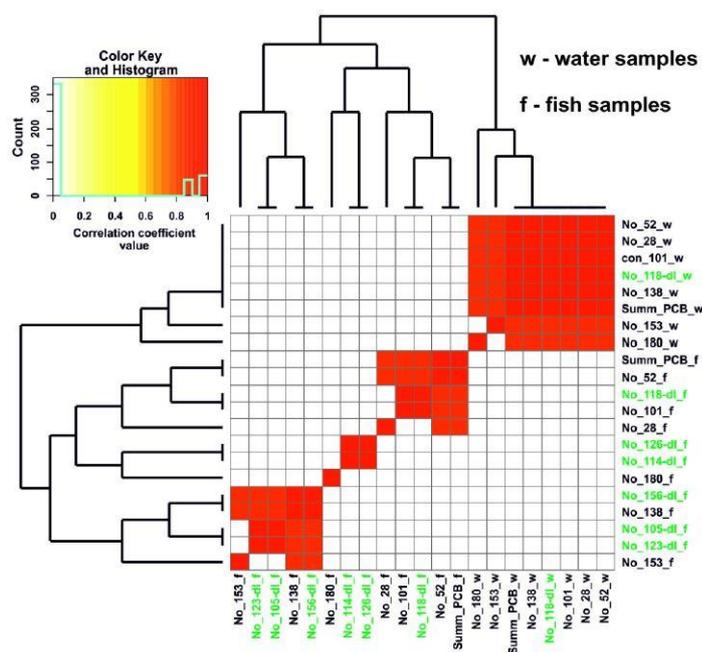
По результатам исследований определены компоненты газового конденсата, входящие в его состав – метантиол и этантиол, а также диметиловый эфир и диметилсульфид, но отсутствует сероводород. Можно предположить, что при регенерации адсорбентов на УПГТ складываются условия, в которых протекают химические реакции с образованием побочных продуктов, отсутствующих в исходном природном газе. Такими реакциями, представляющими практическую и экологическую ценность, являются термокаталитический процесс конверсии метанола в ДМЭ и метилирование сероводорода с образованием ДМС.

Исследования проводились с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

Оценка содержания ПХБ в поверхностных водах на ультраследовом уровне концентраций: традиционные подходы и биомониторинг (озеро Байкал, Россия)

Кустова О.В., Букин Ю.С., Гориков А.Г.
 Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск
kustova_ov@lin.irk.ru

Полихлорированные бифенилы (ПХБ), получившие широкое применение в прошлом и глобальное распространение в настоящем, способны оказывать токсическое воздействие на живые организмы в крайне малых дозах. Для контроля ПХБ в поверхностных водах на следовом и ультраследовом уровнях концентраций необходимы методики, отличающиеся высокой чувствительностью и надежностью идентификации аналитических пиков, стадией подготовки проб, унифицированных для серийного анализа. Выбранные аналитические решения апробированы в рамках мониторинга в период с 2015 по 2021 гг. – отбора проб воды и их последующего анализа, и биомониторинга с использованием байкальского омуля *Coregonus Migratorius* (*C. Migratorius*, Georgi, 1775). Содержание в воде и накопление ПХБ в омуле оценивалось по концентрациям семи индикаторных конгенов (ПХБ₇): №№ 28, 52, 101, 118, 138, 153, и 180, и диоксиноподобных ПХБ (ПХБ_{dl}): №№ 105, 114, 123, 126, и 156. ПХБ₇ определяли методом газовой хроматографии-танDEMной масс-спектрометрии с детектированием в режиме мониторинга заданных реакций. Показатель точности определения ПХБ₇ в воде в диапазоне от 0,02 до 0,90 нг/л оценен 35 % (ФР.1.31.2020.36324), в *C. migratorius* в диапазоне концентраций от 0,10 до 15 нг/г сырой массы – 24-45 % (ФР.1.31.2021.40284).



Корреляционный анализ результатов мониторинга показал: 1) мониторинг ПХБ в пелагиали озера возможен при отборе проб воды на трех центральных станциях реперных разрезов акватории с определением двух конгенов ПХБ - №№ 52 и 101; 2) отсутствие попарных корреляций между концентрациями ПХБ в пробах воды (отбор весна, осень) и в тканях *C. Migratorius*, выловленного в те же сезоны; 3) *C. Migratorius* может быть отнесен к биоиндикаторам ПХБ_{dl}, не обнаруженных в воде выше уровня их определения 0,01-0,02 нг/л.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ЛИН СО РАН, темы №№ 121032300224-8, 122012600083-9 на базе приборного центра коллективного пользования физико-химического ультрамикрoанализа ЛИН СО РАН (ЦКП «Ультрамикрoанализ»).

Сравнение свойств флуоресцентных фаз CdS и имидазотриазинопиримидина для разработки полевых систем тестирования развития эндометрита у коров

Кучменко Т.А.^{1,2}, Умарханов Р.У.¹, Вандышев Д.Ю.³, Скориков В.Н.⁴, Ягов В.В.²

¹*Воронежский государственный университет инженерных технологий, г. Воронеж*

²*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва*

³*Воронежский государственный университет, г. Воронеж*

⁴*Всероссийский научно-исследовательский ветеринарный институт патологии, фармакологии и терапии, г. Воронеж*

Tak1907@mail.ru

Увеличение продуктивности и внедрение новых технологий содержания являются неперенными условиями повышения рентабельности молочного скотоводства. В условиях интенсивных технологий, одним из сдерживающих факторов рентабельности отрасли является широкое распространение (от 30 до 70 % поголовья) акушерской патологии, среди которой наиболее часто диагностируется острый послеродовой метрит, вызывающий нарушение воспроизводительной функции коров, возникновение бесплодия и снижение темпов воспроизводства стада. Основными методами диагностики острых послеродовых эндометритов, используемыми на практике считаются клиничко-акушерский, ультразвуковой, гистологический и цитологический. Каждый из этих методов имеет ограничения по информативности, доступности и времени получения диагностической информации. Разработка скрининговых методик, применяемых в ветеринарном акушерстве, доступных в условиях производства является актуальной задачей. Цель исследования – изучить возможности разработки простых тест-систем для выявления и оценки развития эндометритов по анализу слизи «на месте» с визуальным откликом в видимом и УФ-освещении на основе разных флуоресцентных реагентов. Наибольший интерес представляют линейно-связанные и конденсированные азотсодержащие гетероциклические системы, в том числе производные азолотриазинов в свободном виде, а также как модификаторы мультисистем на основе квантовых точек. Результаты оценки сорбционных и оптических свойств фаз квантовых точек сульфида кадмия и органических люмофорных фаз позволили выделить ряд органических соединений, которые влияют на свойства свечения изученных систем. По этим результатам положительно спрогнозированы информативные изменения систем на основе люмофоров разной природы и носителях разных видов в биологических пробах, их смывах. Для экспрессной диагностики послеродового метрита у коров в режиме «на месте» с применением флуоресцентного реагента отбирали пробы 5-10 мл шеечно-вагинальной слизи от коровы, помещали ее в стерильную пробирку, добавляли 3-5 мл воды, встряхивали и погружали в раствор тест-системы любой природы, пропитанной хлороформным раствором флуоресцентного реагента - 2-(6-оксо-2-фенилимидазо[1,2-*b*]пиридо[4,3-*e*][1,2,4]триазин-7(6*H*)-ил) уксусной кислоты, выдерживали 2-5 с и визуально регистрировали изменения интенсивности окраски реагентной зоны, по сравнению с исходным, фиксировали развитие воспаления матки, если интенсивность окраски реагента уменьшалась или исчезала при естественном свете, а при освещении тест-системы УФ-светом с длиной волны 356 нм появлялось флуоресцентное зеленое свечение. Квантовые точки сульфида кадмия в хитозане также высокоселективно выделяют пробы от больных животных появлением желтой окраски бумажных тестов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 23-23-00609.

Методики анализа топливной композиции на основе фторидов лития, натрия и калия

Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Грубцова К.А.

*Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург*

d.g.lisienko@urfu.ru

В последнее время все большую актуальность приобретает идея создания замкнутого топливного цикла, предполагающая полное использование делящихся материалов, и минимизацию радиоактивных отходов, образующихся в результате деления урана и плутония в реакторах. В работе предложены методики анализа эвтектической смеси фторидов лития, натрия и калия с молярной долей (%) 46,5 LiF – 11,5 NaF – 42 KF (флинак). Преимущество этой композиции состоит в высокой растворимости фторида плутония, поддерживающего цепную реакцию, что позволяет накопить в ней большее количество америция для дожигания. Среди недостатков - высокая коррозионная активность смеси к конструкционным материалам.

Масс-спектрометрический метод позволяет определять содержание основных (Li, Na, K), макро- Ce, Nd и U, с массовой долей около 14 %, 4 % и 5 % соответственно и микропримесных (Al, Cd, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Te, Ti, Zr, W) элементов. Измерения проводили на масс-спектрометре ELAN 9000 (Perkin Elmer, США). Для приготовления анализируемых проб опробованы два способа кислотного разложения: растворение в стеклоуглеродных стаканах на плите хлорной и серной кислотами и в автоклаве Hot Box 300 (ООО «САС», г. Красноярск) азотной кислотой.

Были выбраны оптимальные условия регистрации, подобраны изотопы аналитов с минимальными спектральными помехами, рекомендованы способы учета наложений. Оценена относительная повторяемость результатов измерений, соответствующая обычному уровню показателя для реализуемого метода. Установлено, что обычный режим ионизации (мощность 1,3 кВт) обеспечивает большую стабильность измерений, чем «холодная» плазма.

Элементы В, Са, Fe, Si, контроль содержания которых методом ИСП-МС затруднен, определяли атомно-эмиссионным методом с дуговым возбуждением в матричном флинаке, не содержащем макропримесей. Для регистрации спектров и обработки результатов использовали спектрометр PGS-2 (Carl Zeiss Industrielle Messtechnik GmbH, Германия) с твердотельным детектором МАЭС (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск), работающим с программным обеспечением «Атом», и генератор «Fireball». Навеску материала испаряли из кратера графитового электрода формы «рюмка» в дуговом разряде. Выбраны линии аналитов, свободные от наложений и молекулярных полос. В режиме временной развертки спектров изучено влияние разбавления пробы графитом на интенсивность линий контролируемых примесей. Наилучшее соотношение пробы с графитом составило 1:1. Введение графита упрощает процедуру градуировки и повышает ее надежность за счет возможности применения стандартных образцов состава графита утвержденных типов. Методом планирования выбраны оптимальные условия возбуждения спектров: вид дугового разряда, сила тока и навеска пробы в кратере электрода.

Структурно-функциональные свойства липидно-полимерных систем одновременной доставки рифампицина и левофлоксацина

Мамаева П.В., Сафронова А.С., Ле-Дейген И.М., Кудряшова Е.В.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва
tataevapolina@yahoo.com*

В настоящее время широкое распространение имеют заболевания, которые требуют сложных и длительных схем приемов лекарств. В частности, для терапии резистентных форм туберкулеза весьма перспективным является использование комбинации двух препаратов – рифампицина и левофлоксацина. Для одновременной доставки лекарственных молекул к тканям легкого предлагается использовать комбинированный носитель на основе липосом, обладающих структурной схожестью с липидами легочного сурфактанта, и производных циклодекстрина, демонстрирующих сродство к левофлоксацину. Объединение данных систем доставки достигается путем создания многоточечных нековалентных комплексов липосом с конъюгатами производных β -циклодекстрина с хитозаном, который способен пролонгировать высвобождение левофлоксацина из полости носителя.

В данной работе изучены физико-химические и антибактериальные свойства системы на основе липосомальных форм рифампицина и комплексов левофлоксацина с конъюгатами на основе производных β -циклодекстрина и хитозана.

Для комплексов левофлоксацина с полимерными конъюгатами показано увеличение эффективности связывания препарата на 1 порядок по сравнению с немодифицированным β -циклодекстрином и замедление высвобождения левофлоксацина на 40%.

В работе были охарактеризованы липосомальные формы рифампицина, определены основные сайты связывания с липосомальным бислоем (CO , PO_2^- -группы липидов) и охарактеризовано влияние на фазовый переход нейтральных и анионных липосом: включение рифампицина в нейтральные липосомы значительно ускоряет фазовый переход, в то время как для анионных липосом наблюдается его незначительное замедление. Выявлен эффект комплексообразования липосом с конъюгатами на основе хитозана и производных β -циклодекстрина: продемонстрировано замедление высвобождения рифампицина и изменение модели высвобождения препарата из системы.

Для комбинированной системы, состоящей из липосомальных форм рифампицина, покрытых комплексами левофлоксацина с конъюгатами хитозана и производных β -циклодекстрина, были определены размеры и ζ -потенциалы частиц, изучено одновременное высвобождение рифампицина и левофлоксацина. Установлено изменение модели высвобождения рифампицина по сравнению с липосомальной формой в отсутствие полимера и сохранение модели высвобождения левофлоксацина из полимерных конъюгатов. Кроме того, для комбинированной системы было продемонстрировано проявление антибактериальной активности против грамположительных бактерий на примере *B. subtilis*, а также отсутствие негативного влияния системы доставки на *in vitro* свойства лекарственной формуляции.

Исследование и разработка комплексного методического подхода к определению состава веществ и материалов на основе тантала методами рентгеновской, атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии

*Межсвая Л.Ю., Кошель Е.С., Короткова Н.А., Ишаматов Д.А.
Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва
ESKoshel@rosatom.ru*

Тантал и материалы на его основе в настоящее время имеют стратегическое значение для обороноспособности и развития передовых технологий страны. В условиях сложившейся острой необходимости импортозамещения высокотехнологичной техники (мощные СВЧ-транзисторы, сверхвысокочастотная техника, магнитоэлектронные устройства (датчики, смесители, транзисторы, резисторы, конденсаторы и т.п.), прецизионное оборудование и интерферометрические приборы) и необходимости разработки высокоэффективных радиоэлектронных изделий, микросхем нового поколения, объем потребления тантала и материалов на его основе непрерывно растет. Наряду с этим существенно ужесточаются требования к химическому составу как исходных веществ, так и конечных продуктов.

При этом разработка новых современных технологий и выпуск наукоемкой продукции невозможен без аналитического контроля качества материалов. Проблема химического анализа материалов на основе тантала не решена ввиду сложности подготовки проб, а также трудностей в интерпретации аналитических данных. Перевод пробы в раствор, для таких методов как ИСП-АЭС и ИСП-МС в ряде случаев является сложной задачей, кроме того, в процессе растворения возможно внесение дополнительных загрязнений. Возникающие сложности существенно затрудняют анализ реальных объектов и сдерживают процесс создания новых материалов на основе тантала.

В рамках данной работы были исследованы и оценены аналитические возможности методов, не требующих перевода пробы в раствор – дугового атомно-эмиссионного и рентгенофлуоресцентного анализа. Разработана методика микроволнового разложения проб порошка тантала с последующим масс-спектральным с индуктивно-связанной плазмой анализом. Показана возможность определения 65 элементов в широком диапазоне концентраций от $1 \cdot 10^{-7}$ до 1 % масс.

Определение микроэлементов в нефти и буровых растворах

Метелица С.И., Мазняк Н.В., Бородина Е.В.
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск
metelitsa_s1@mail.ru

В процессе разработки и эксплуатации нефтегазоносных месторождений образуется большое количество отходов буровых шламов, растворов, пластовых вод. Использование различных реагентов при формировании сложных по составу буровых растворов является одной из причин поступления загрязняющих компонентов в нефть при вскрытии и последующей разработке пласта, что в последующем негативно сказывается как на свойствах конечных продуктов нефтепереработки различной глубины, так и на функционировании устройств и механизмов нефтепереработки, в первую очередь металлических, подверженных коррозии, и дорогостоящих катализаторов, теряющих свойства при отравлении тяжелыми металлами.

Одним из наиболее значимых загрязнителей нефти являются тяжелые металлы, способные привести к нарушению технологических процессов нефтепереработки, оказывающих влияние на работу ДВС, а также поступающие в объекты окружающей среды в качестве экотоксикантов. Для контроля параметров и состава нефти и буровых растворов в настоящий момент широко используются межгосударственные и отраслевые стандарты, в частности ГОСТ 33213-2014 и РД 39-2-645-81 и др. Для определения никеля, ванадия, железа применяется ГОСТ 31242-2017.

Для расширения перечня определяемых элементов (Cr, Fe, Mn, Ni, V, Zn, Ca, Mg и др.) и используемых спектрометрических методов (АЭС ИСП, МС ИСП и ААС ЭТА) анализа при анализе нефти и буровых растворов на водной и углеводородной основе предложена унифицированная методика пробоподготовки, включающая «мокрое» озоление в H_2SO_4 и «сухое» озоление с растворением минерального остатка в HNO_3 .

Летучие углеводороды удаляли перед «мокрым» озолением в токе воздуха при комнатной температуре в кварцевом стакане 400 см^3 . Затем добавляли концентрированную серную кислоту в соотношении 0,5 мл на каждый грамм образца и осторожно нагревали на воздушной бане не допуская вскипания и разбрызгивания до полного обугливания образца. Образец помещали в муфельную печь, нагревали до 525°C и выдерживали до полного удаления углерода. При неполном обугливании повышали температуру до 800°C и выдерживали 60 мин. Остаток растворяли в 5 % HNO_3 .

Результаты определения микроэлементов в образцах удовлетворительно согласуются с погрешностью, не превышающей 5 %. Контроль правильности полученных результатов проводили методом «введено-найдено».

Наименование образца	Содержание микроэлементов, мг/кг					
	Ni			V		
	АЭС ИСП	МС ИСП	ААС ЭТА	АЭС ИСП	МС ИСП	ААС ЭТА
Буровой раствор Base Oil	0,18	0,19	0,19	0,26	0,25	0,26
Буровой раствор отраб.	1,7	1,7	1,8	14	13	14
Сырая нефть	0,023	0,023	0,022	0,012	0,014	0,013

Работа выполнена на базе Центра коллективного пользования СФУ «Научно-исследовательские методы исследования и анализа новых материалов, наноматериалов и минерального сырья»

Особенности извлечения полициклических ароматических углеводов из почв и донных отложений различного состава с использованием техники QuEChERS

*Овсеян С.К., Мусорина Т.Н., Темердашев З.А.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
suzannadd7@mail.ru*

Объектом пристального внимания при эколого-аналитическом мониторинге являются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Данные соединения имеют многоядерную ароматическую структуру, характеризуются гидрофобностью, липофильностью, замедленной микробиологической трансформацией, что способствует их устойчивости и накоплению в почвах и донных отложениях, наиболее объективно отражающих реальную экологическую обстановку территорий. Органическое вещество почвы, ее минералогический состав оказывают значимое влияние на накопление ПАУ, при этом с уменьшением содержания первого вклад второго возрастает. Согласно требованиям аналитического мониторинга экологических объектов, методики количественного химического анализа должны обладать высокой чувствительностью, воспроизводимостью и точностью, поэтому разработка специфичных подходов, учитывающих особенности компонентного состава образца исследования, является актуальным направлением экоаналитической химии.

В данной работе изучены особенности извлечения ПАУ из почв песчаного, супесчаного, суглинистого, глинистого типов и донных отложений супесчаного типа. Подготовку проб к анализу осуществляли с использованием техники QuEChERS, в качестве экстрагента применяли ацетонитрил и его смесь с ацетоном, получаемые экстракты анализировали методом газовой хромато-масс-спектрометрии в режиме селективного сканирования ионов на приборе “Shimadzu GCMS-QP 2020”, Япония. Для прогнозирования характера удерживания ПАУ изучен минералогический состав каждого из исследуемых образцов с использованием методов рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового и термического анализов, установлено содержание органического вещества методом Тюрина.

Показано, что из почв песчаного и супесчаного типов техника QuEChERS позволяет достичь степени извлечения ПАУ различного строения близкие к 100%, аналогичная картина наблюдается при извлечении низкомолекулярных ПАУ из всех типов образцов. Извлечение более 90% высокомолекулярных ПАУ из почвы глинистого типа и донных отложений супесчаного достигается введением УЗ-обработки на стадии пробоподготовки, но избыточное воздействие ультразвука может негативно сказаться на извлечении аналитов. Для извлечения ПАУ наиболее сложным объектом исследования является суглинистая почва, характеризующаяся высоким содержанием органического вещества. Для извлечения более 70% аналитов необходимо применение бинарного экстрагента с УЗ-обработкой в процессе пробоподготовки.

Работа выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки РФ, проект № FZEN-2023-0006, с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

Предсказание пестицидной активности по ИК спектрам

Осипов А.Л., Губанова С.А.

Новосибирский государственный университет экономики и управления, г. Новосибирск
alosip@mail.ru

Статья посвящена исследованию статистических методов принятия решений с помощью информационно-коммуникационных технологий, позволяющих оценивать пестицидную активность химических веществ. В качестве факторов использовались инфракрасные спектры поглощения. Вычислительные эксперименты продемонстрировали высокую эффективность прогнозирования за счет использования статистических методов принятия решений и компьютерных технологий [1].

Для предсказания пестицидной активности по ИК спектрам использовался статистический метод принятия решений (байесовский алгоритм в предположении независимости всех признаков). Для распознавания биологической активности химических соединений по их ИК спектрам обучающая выборка содержала 800 активных и 1200 неактивных химических веществ. Экзамен проводился на трех выборках объемом 150, 150 и 150 соединений. ИК спектры кодировались аналогично работе [2]. Полученные результаты экспериментов представлены в таблице.

Таблица

Результаты предсказания пестицидной активности по ИК спектрам

Модель распознавания	Процент ошибок			
	Обучение	Экзамен		
		объем выборки - 150	объем выборки - 150	объем выборки - 150
Байесовская модель на основе минимаксного правила	9,8	11,1	12,5	10,9

Средний процент ошибок на экзамене по трем выборкам составил 11,5.

Разработан комплекс программных средств для распознавания биологической активности и физико-химических свойств [3], позволяющий планировать эксперименты по синтезу соединений с заданными биологическими и физико-химическими свойствами.

Библиографические ссылки

1. Осипов А.Л. Информационные технологии в задачах классификации токсических веществ / А.Л. Осипов, В.П. Трушина, Р.Е. Баглай // International Journal of Advanced Studies. 2017. Т. 7. № 4-2. С.79-84.
2. Нигматуллин Р.С. Статистический метод составления и использования корреляционных таблиц / Р.С. Нигматуллин, В.И. Смирнов // Журнал прикладной спектроскопии. Т. XXI, вып. 2. 1974. С.307-314.
3. Осипов А.Л. Об использовании моделей статистического распознавания в системе виртуального скрининга химических веществ / А.Л. Осипов, Л.К. Бобров // НТИ. Серия 2. Информационные процессы и системы. № 7. 2012. С.1-6.

Исследование распределения микроэлементов в углеводородных группах нефти

Осипов К.¹, Панюкова Д.И.^{1,2}, Марютина Т.А.^{1,2}

¹ООО «Страта Солюшенс», г. Долгопрудный

²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва

panyukova.di@stratasolutions.ru

Добываемые и перерабатываемые в России нефти могут являться источником микроэлементов, в том числе цветных, благородных и редкоземельных металлов. Известно также, что некоторые технологии, используемые в нефтепереработке, позволяют концентрировать ценные элементы в побочных продуктах. Таким образом, даже если содержание микроэлементов в исходном сырье малое или находится ниже предела обнаружения, есть вероятность, что их концентрация в отдельных фракциях или выделенных из него углеводородных группах будет значительной.

Настоящая работа посвящена исследованию распределения микроэлементов в углеводородных группах (т.н. SARA-группах) образцов нефти различной природы.

Определение содержания элементов проведено с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) после микроволновой кислотной минерализации проб. Анализ осуществлен с использованием квадрупольного МС-ИСП спектрометра, снабженного столкновительной ячейкой.

В работе изучен микроэлементный состав исходных товарных нефтей, а также составляющих их групп соединений: мальтенов и асфальтенов (англ. Asphaltenes) и выделенных из мальтеновой части насыщенных углеводородов (англ. Saturates), ароматических углеводородов (англ. Aromatics) и смол (англ. Resins). Исследуемые углеводородные группы получены в соответствии с широко распространенными методиками колоночной хроматографии.

На основании полученных экспериментальных данных определены углеводородные группы, в которых преимущественно концентрируются те или иные микроэлементы. Дополнительно изучено влияние выбора методики выделения SARA-групп на распределение в них микроэлементов.

Работа выполнена в рамках Госзадания ГЕОХИ РАН.

Спектрофотометрическое изучение ионного состава препарата на основе продукта фракционирования плазмы крови

Платонов И.А., Аникина М.А.

*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, г. Самара
anikina.ma@ssau.ru*

Лекарственные препараты из плазмы крови человека широко используются в клинической практике, входят в перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов, охватывают широкий спектр физиологических функций, но объем их производства ограничен количеством доноров плазмы крови. На текущий период отмечается острый дефицит отечественных плазменных препаратов – потребность практического здравоохранения удовлетворена лишь на 10 % [1].

В то же время, имеется потенциальная возможность более эффективного использования донорской плазмы крови, дополнительно выделяя из побочных продуктов её фракционирования лекарственные вещества, которые могут применяться для создания широкого спектра лекарственных препаратов, биологических добавок и компонентов питательных сред.

Разработка новых лекарственных препаратов непосредственно связана с необходимостью высокоточного определения компонентного и элементного состава готового продукта методами, обладающими достаточной чувствительностью и селективностью. Чаще всего для изучения содержания различных элементов в биопрепаратах и биожидкостях применяют такие методы спектрального анализа, как рентгено-флуоресцентный анализ, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и атомно-абсорбционная спектрометрия [2]. При определении ионного состава препаратов применяются различные методы анализа в сочетании со спектрофотометрическим детектированием, обеспечивающим достаточно низкие пределы определения.

В данной работе приведены результаты спектрофотометрического исследования ионного состава препарата, изготовленного из побочного продукта фракционирования плазмы крови доноров, который предоставлялся Самарской областной клинической станцией переливания крови.

Библиографические ссылки

1. Волкова, Л.В. Перспективы использования побочных продуктов фракционирования донорской плазмы / Л.В. Волкова, Е.В. Шульц // Химическая технология и биотехнология. – 2015. – № 4. – С. 49-63.
2. Ильясова, Р.Р. Определение тяжелых металлов в минерализатах биологических объектов методом атомно-абсорбционной спектроскопии [Текст] / Р.Р. Ильясова, Л.М. Саптарова, Э.Н. Когина и др. // Вестник Башкирского университета. – 2019. – Т. 24, № 1. – С.76-80.

Исследование природы материала сердечника золотных нитей XIV в. из раскопок на плато Эски-Кермен

Пожидаев В.М.¹, Камаев А.В.¹, Лобода А.Ю.¹, Терещенко Е.Ю.¹, Хайретдинова Э.А.², Яцишина Е.Б.¹

¹*Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, г. Москва*

²*Институт археологии Крыма РАН, г. Симферополь*

В 2020 г. в ходе раскопок центральной части города на плато Эски-Кермен в плитовых могилах перед главной базиликой, в двух погребениях XIV в. были обнаружены золотные нити, представляющие собой тонкие полоски драгоценного металла, спирально навитые на сердечник. Известно, что чаще всего полосы драгоценного металла навивали вокруг сердцевины на белковой основе (шелк, шерсть или волос) или же на основе целлюлозы (лён, хлопок или конопля). При проведении электронно-микроскопического исследования нитей был зафиксирован волокнистый характер сердечника нитей, что позволило исключить применение в качестве основы для золотных нитей волос, кожи или сухожилий.

В ходе исследования последовательно проверяли гипотезы растительной и животной природы происхождения материал сердечника. Растительные волокна (лен, хлопок, конопля) представляют собой целлюлозные волокна, устойчивые к воздействию щелочей. Шерстяное волокно состоит из белка кератина, а шелковое – из фиброина. Белковые волокна чувствительны к воздействию растворов щелочей.

При щелочном гидролизе кератин и фиброин расщепляются с образованием аминокислот. В составе аминокислот фиброина шелка около 35% глицина и 25% аланина. Кератин шерсти состоит из около 14% глутаминовой кислоты, 10–12% серина и цистина. Содержание аланина и глицина составляет около 4 и 7%.

В результате щелочной обработки материал сердечника полностью растворился с образованием бесцветного раствора. Дальнейшее ГХ/МС исследование, полученного раствора позволило обнаружить следовые количества двух аминокислот – глицина и аланина, что позволило сделать вывод, что сердечник изготовлен из шелкового волокна. Изделия из таких нитей могли привозить в Крым генуэзские купцы. Известно, что в XIV в. различные шелковые ткани были приоритетным товаром в торговле, которую вели итальянцы в Каффе и городах Генуэзской Газарии.

Сорбция катионов цезия из водных объектов бентонитовой глиной левашинского месторождения республики Дагестан

Рамазанов А.Ш.¹, Зейналов Р.З.², Алимова Д.Н.², Магомедов К.Э.³

¹Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики, филиал ОИВТ РАН, г. Махачкала

²Дагестанский государственный университет, г. Махачкала

³Балтийский федеральный университет им. И. Канта, г. Калининград
actron@yandex.ru

Учитывая текущую тенденцию к уменьшению количества электростанций на ископаемом топливе из-за высоких выбросов углекислого газа и растущего спроса на электроэнергию, атомные электростанции считаются одной из лучших альтернатив для производства дешевой и чистой энергии. Вопросы безопасности представляют собой основную проблему, которая до сих пор ограничивает развитие этого сектора из-за опасных радиоактивных отходов, которые производят атомные электростанции. Среди отходов, образующихся на атомных электростанциях, около 85 % составляют жидкие радиоактивные отходы, которые нередко попадают в окружающую среду. Наиболее критическими продуктами ядерного деления являются радионуклиды цезия и стронция. Поэтому определение даже низких содержаний радиоактивных Cs^+ и Sr^{2+} в водах различного происхождения является актуальной задачей мониторинга загрязнения окружающей среды. Для концентрирования радионуклидов широко используются сорбционные методы. В качестве сорбентов используют неорганические сорбенты в том числе природного происхождения. Основным преимуществом сорбентов на основе природных материалов является их доступность и низкая стоимость. Среди природных сорбентов наибольшее применение для очистки растворов от радионуклидов получили различные алюмосиликатные минералы, в частности, природные бентонитовые глины. Данный тип сорбентов используется, в основном для извлечения ионных форм радионуклидов цезия и стронция. Их сорбция протекает за счет наличия в структуре сорбентов обменных ионов натрия, калия, магния, кальция и др.

Цель настоящей работы состояла в изучении условий сорбции катионов цезия из водных сред бентонитовой глиной Левашинского месторождения Республики Дагестан с применением атомно-эмиссионной спектрофотометрии.

Определение содержания цезия в водных растворах проводили на атомно-абсорбционном спектрометре ContrAA 700 при длине волны 455,5 нм. В работе изучена зависимость степени извлечения катионов цезия бентонитовой глиной от pH в статическом режиме. Установлено, что что извлечение элемента наиболее полно протекает при pH 5 – 9. Определена статическая сорбционная емкость глины по цезию, которая составила 62 мг/г. Установлено что максимальное значение величины сорбции цезия глиной достигается за 5 мин. Из 98% ионов, замещаемых цезием обменными катионами глинистых минералов входящих в состав исследуемой глины: Mg^{2+} – 47%, K^+ – 26%, Ca^{2+} – 25%, остальные 2% приходятся на другие катионы, вероятно, H^+ . Исследовано конкурирующее влияние катионов Na^+ и Ca^{2+} , содержание которых в природных водах значительно преобладает над другими катионами металлов. Установлено, что уменьшение сорбции ионов цезия, в оптимальных условиях наблюдается при концентрациях более 18 мг/л Na^+ и 23 мг/л Ca^{2+} .

Таким образом проведенное исследование показало, что бентонитовая глина Левашинского месторождения Республики Дагестан представляет собой материал перспективный для предварительного концентрирования ионов цезия из природных вод различного происхождения.

Оперативный мониторинг природной воды на примере определения марганца (II) и железа (II, III) с применением портативного фотометра

*Симакина Я.И., Тимакова С.И., Арапова З.М., Михайлова А.В., Фабелинский Ю.И.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва
yana.igorevna@list.ru*

Сконструирован портативный фотометр, состоящий из двух блоков, позволяющих работу в режиме диффузного отражения (СДО) и классической фотометрии. Спектральный диапазон измерений 400-700 нм. Минифотометр обеспечивает надежность, простоту использования и автоматический перенос данных в персональный компьютер [1]. Осветители блоков минифотометра построены на наборе светодиодов. Данная работа выполнена с использованием блока фотометрии. Устройство для измерения коэффициента пропускания состоит из осветителя на светодиодах диаметром 3 мм, полуширина пучка излучения 18-20°, полуширина по длинам волн 20-30 нм; кюветного отделения для кювет с входным окном 11×21 мм и длиной ≤25 мм; фотоиода, перед которым установлена собирающая линза. Светодиоды собраны в матрицу, размером соответствующую входному окну кюветы. Длины волн излучения (нм): 390, 460, 517, 573, 612, 633 и 670.

В настоящее время разработано большое количество различных методик анализа любого типа воды. По данным ВОЗ сегодня их более 13 тыс. Большинство анализов и тестов проводятся в условиях стационарных лабораторий, часто сильно удаленных от места нахождения исследуемого природного объекта. Разработка методов, которые позволяют провести определение или предварительную проверку качества воды на месте отбора все еще актуальна. На практике проба воды должна попасть в лабораторию в течение 2-3 дней. При увеличении срока доставки необходима консервация проб. Для марганца, например, в тех случаях, когда анализ не может быть проведен сразу же после отбора пробы, последняя консервируется добавлением 5 см³ концентрированной азотной кислоты на 1 дм³ пробы (ГОСТ Р 51593-2000). И для обеспечения репрезентативности проб такая добавка необходима также к воде, содержащей Al, Fe, Cu, Cr, Pb и Zn, что не всегда удобно или невозможно в условиях длительных экспедиций. Поэтому процедура пробоподготовки либо все еще нуждается в совершенствовании, либо необходимы приборы и методики для анализа воды на месте. Выбор элементов обоснован [2]. В работе усовершенствованы химические методы, что позволит проводить анализ воды на Fe и Mn на месте с использованием разработанного фотометра. Метод определения Mn(II) предложен с органическим аналитическим реагентом 2-(2-хинолиназо)-5-диэтиламинофенолом (ХАДАФ) при λ 573 нм портативного фотометра, железа – с 4,7-дифенил-1-10-фенантролином (батофенантролином). Методы апробированы на речной воде малых рек (прежде всего болотных) Московской и Тверской областях.

Библиографические ссылки

1. Кузьмин И.И., Чыонг Т.Х., Симакина Я.И., Михайлова А.В., Фабелинский Ю.И. // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 2. С. 78-86.
2. Росприроднадзор выявил в Волге превышение ПДК марганца более чем в 40 раз // РИА НОВОСТИ. <https://ria.ru/20230605/marganets-1876142037.html>

Апробация методики оперативного контроля неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с искровым возбуждением

*Спрыгин Г.С., Григорович К.В., Фельдман Ю.К., Румянцева С.Б., Морозов А.О.
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), г. Москва
yuri.feldman@yandex.ru*

В современной металлургической промышленности предъявляются все более высокие требования не только к составу металла, но и к количеству и размеру неметаллических включений, оказывающих непосредственное влияние на качество готовой продукции. Традиционными методами качественного анализа являются анализы шлифов на оптическом микроскопе, а также сканирование поверхности с помощью растрового электронного микроскопа с вспомогательной функцией рентгеновского микроанализатора. К сожалению, данные методы требуют значительных затрат времени, включающих подготовку шлифов и непосредственную длительность анализа. Поэтому имеется острая необходимость в оперативном методе контроля металлургической продукции с целью ее отбраковки на производстве. Таким методом является метод атомно-эмиссионного спектрального анализа с искровым возбуждением (PDA-OES).

Основным преимуществом PDA-OES является высокая скорость анализа, позволяющая проводить оперативный контроль качества по неметаллическим включениям при металлургическом производстве. Целью данной работы было сопоставление количества и размера пиков интенсивности сигнала анализа PDA-OES с количеством и размером неметаллических включений в образцах сталей 30ХГСА и 40Х за счет сравнительного анализа методами сканирующей электронной и оптической микроскопии. Сравнение полученных данных позволило интерпретировать размер и количество пиков на графике интенсивности излучения элементов в зависимости от времени анализа на комплексе атомно-эмиссионного анализа металлов и сплавов «Гранд-Эксперт». Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности эффективно проводить оперативную оценку чистоты металлов по неметаллическим включениям в рамках валового контроля металлургического производства с помощью спектрального анализа.

Применение спектрометрии для определения химического состава семян, семядолей и лuzги расторопши пятнистой

Султанова Д.Т.¹, Балаева Ш.А.¹, Рамазанов А. Ш.^{1,2}

¹*Дагестанский государственный университет, г. Махачкала*

²*Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики, филиал ОИВТ РАН, г. Махачкала*

balashamsiyat@mail.ru

Расторопша пятнистая - является фармакопейным растением. Широко культивируют с целью получения уникальных фенольных соединений - флаволигнанов, проявляющих гепатопротекторное, противоопухолевое, противовоспалительное, антифибротическое, антитоксическое и антиоксидантное действие. Побочными продуктами переработки семян расторопши пятнистой являются жирное масло и шрот. Жирное масло используется в дерматологии, косметологии и как пищевой продукт, а шрот добавляется в хлебобулочные и макаронные изделия в качестве безглютеновой муки.

Объектом исследования являлись семена, семядоли и лuzга расторопши пятнистой [*Silybum marianum* (L) Gaertn.], произрастающей на территории Республики Дагестан.

Методом спектрометрии определили содержание флаволигнанов, углеводов и дубильных веществ. Оптические плотности исследуемых растворов снимали на двухлучевом спектрофотометре «SPECORD 210 Plus BU» (Analytik Jena, Германия). Содержание жирных кислот в масле плодов, семядолей и лuzги определяли методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Определение метиловых эфиров жирных кислот осуществили использованием газового хроматографа Agilent Technologies 7820A GC System Maestro оснащенного масс-селективным детектором Agilent Technologies 5975 Series MSD. Элементный состав исследуемых объектов определили атомно-адсорбционным методом с использованием спектрометра contraAA 700 (Analytik Jena, Германия).

Установлено, что в лuzге накапливаются флаволигнаны (12%), углеводы (43%) и дубильные вещества (13%), а в семядолях жирное масло (51%) и белки (25). Из макроэлементов в лuzге концентрируется кальций (9685 мг/кг), в семядолях - калий (6958 мг/кг) и магний (2714 мг/кг). Из микроэлементов в семядолях накапливаются цинк (93 мг/кг), железо (69 мг/кг) и медь (36 мг/кг); в лuzге – стронций (56 мг/кг) и марганец (21 мг/кг).

Применение методов аналитической спектроскопии в контроле солевого состава озера Танганьика

Усачев С.М., Кукина О.Б., Ками К.

*Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж
u00136@vgasu.vrn.ru*

Общая акватория озёр и рек республики Бурунди составляет более 263 400 га, из которых почти вся эта территория не используется в рамках строительной инфраструктуры, которая могла бы стать прибыльной для Бурунди. Серьезной причиной, усложняющей строительство и эксплуатацию объектов в существующих климатических условиях, является то, что в Бурунди нет разработанных и утвержденных технологий строительства при эксплуатации в водной среде. Для разработки технологий получения строительных материалов и изделий необходимы исследования новых ресурсных баз республики Бурунди, в частности, качества озерной воды как воды затворения строительных растворов и влияния ее состава на структуру и эксплуатационные свойства цементного бетона. Силикат-ионы являются важными структурообразующими компонентами в строительных системах. Контроль их содержания в воде затворения и в строительной смеси - важное исследование, которое позволит моделировать оптимальные составы при получении цементных композиционных материалов.

Цель работы – изучение состава воды озера Танганьика по литературным данным, получение воды затворения строительного цементного раствора, приближенного по составу к природному, контроль содержания силикат-ионов в воде затворения и в водной вытяжке цементного камня методом спектрофотокolorиметрии.

Результаты спектрофотокolorиметрических исследований воды затворения и водной вытяжки цементного камня показали, что содержание силикат-ионов в пересчете на кремний в воде затворения составляет $(10,8 \pm 0,8)$ мг/дм³, что соответствует нормативному содержанию для воды затворения строительных цементных растворов.

(Усачев, С. М. Исследование свойств сырьевых материалов для бетонов в Республике Бурунди / С. М. Усачев, О. Б. Кукина, К. Ками // Научный журнал строительства и архитектуры. – 2023. – № 1(69). – С. 36-46. – DOI 10.36622/VSTU.2023.69.1.003. – EDN DWSVNT.

Усачев, С. М. Основные факторы износа конструкций из бетона в климатических условиях Республики Бурунди / С. М. Усачев, К. Ками // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. – 2023. – № 1(54). – С. 102-111. – DOI 10.24866/2227-6858/2023-1/102-111. – EDN PYSWZV).

Определение содержания тяжелых металлов и металлоидов в растительности, воде и почве Оренбургской области методом ИСП-МС

Фокина А.К.¹, Киселева Д.В.^{1,2}, Окунева Т.Г.¹, Шагалов Е.С.³, Панкрушина Е.А.¹, Рянская А.Д.¹

¹ *Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург*

² *Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург*

³ *Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург*

fokina.a.k@ya.ru

Природные экосистемы испытывают различную антропогенную нагрузку из-за высокого развития промышленности и транспортных сетей. Среди поллютантов, поступающих в окружающую среду в больших количествах, выделяется группа тяжелых металлов и металлоидов (ТММ). Ежегодный рост добычи и переработки углеводородного сырья, увеличение выпуска продукции металлургической промышленности, тяжелого машиностроения, энергетики в Оренбургской области приводит к неизбежному загрязнению окружающей природной среды ТММ. Следовательно, возникает необходимость получения информации о содержании ТММ в различных объектах природной среды.

В Оренбургской области на протяжении 2020 – 2022 гг. было собрано 285 образцов растительности, 188 образцов воды и 265 образцов почв. С целью оценки межвидовых вариаций изотопных отношений стронция отбирались травянистые растения из семейства злаков (мятликовые) и астровых (полынь). В ряде районов, поймах рек и реликтовых лесов диапазон опробования включал древесину, кору, листья (хвою) деревьев. Поверхностный почвенный слой, в зависимости от мощности, отбирался с глубины до 10 см, где расположена основная масса корней травянистых растений.

Лабораторные исследования собранных образцов проводились в блоке чистых помещений Института геологии и геохимии УрО РАН. Образцы травы высушены и измельчены, очищены от внешних загрязнений, взята представительная навеска. Растворение образцов проводилось методом открытого разложения в HNO_3 (конц) при температуре 90 °С в течение 24 часов. Образцы воды отобраны в мерные пробирки (15 см³), подкислены дважды перегнанной концентрированной HNO_3 . Образцы почв просушены на воздухе и растерты в яшмовой ступке до однородности; проведена экстракция в водную фазу для определения водорастворимых соединений ТММ, раствор отфильтрован через ацетатно-целлюлозный фильтр-насадку ABLUO GVS с крупностью пор 0.2 мкм.

Количественное определение содержания ТММ (Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, Pb) проводилось методом квадрупольной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре NexION 300S.

Для загрязняющих элементов рассчитаны кларки концентрации и рассеяния, коэффициенты опасности, суммарные коэффициенты загрязнения; построены карты распределения индексов суммарных показателей загрязненности. Предпринята попытка оценки наличия и масштабов антропогенного загрязнения поверхностных слоев почвы и растений, а также водотоков и водоемов Оренбургской области. Участки с минимальным антропогенно-техногенным воздействием наименее подвержены загрязнению и могут быть использованы в качестве фоновых образцов, а также в качестве контроля при изучении аккумуляции ТММ.

Установление региона произрастания чая на основе его компонентного состава

*Цюпко Т.Г., Гуцаева К.С., Воронова О.Б., Галай Е.Ф.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
tsyuko@inbox.ru*

Взаимосвязь отдельных компонентов химического состава пищевых продуктов, возможность изменения содержания и соотношения минорных компонентов в зависимости от места произрастания используемого растительного сырья и технологии производства позволяют разрабатывать подходы к идентификации подлинности пищевых продуктов.

Настоящее исследование направлено на разработку подходов к установлению региональной принадлежности чая на основе особенностей его компонентного состава.

Исследование проведено на примере черного чая. Анализ минерального состава (*K, Ca, Mg, Fe, Mn, Al, Zn, Na, Sr, Ba, Cu, Ni, Pb, Cr, Li, V, Ti, Co, Cd, Mo*) оригинальных образцов чая проводили методом ИСП-АЭС на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой «iCAP 6000» (Thermo Fisher Scientific, США). Образцы чая перед проведением анализа подвергали кислотной минерализации (окислитель – азотная кислота) в микроволновой лабораторной системе Mars-6. Электрофоретическое разделение компонентов водных экстрактов чая осуществляли с помощью системы капиллярного электрофореза «Капель 105» (Люмэкс, Россия) с положительной полярностью, УФ-детектором. Оценку величины железовосстанавливающей способности (ЖВС) черного чая проводили методом FRAP с индикаторной системой Fe(III) – *o*-фенантролин в пересчете на вещество-стандарт – галловая кислота. Измерение оптической плотности растворов осуществляли при $\lambda=500\pm 10$ нм на спектрофотометре «LEKI SS2107» (LEKI Instruments, Финляндия).

Исследован компонентный состав китайского, кенийского, индийского, ассамского, цейлонского и краснодарского черного чая. Предложены модели классификации чая по региональной принадлежности на основе концентрационного профиля, получены функции классификации, позволяющие установить регион произрастания с использованием выявленных дескрипторов. Модель 1 включает органические компоненты – содержания кофеина, галлокатехина, катехина, эпигаллокатехина, эпигаллокатехин галлата, эпикатехина, галлокатехин галлата, эпикатехин галлата и галловой кислоты. Модель 2 базируется на содержаниях минеральных компонентов – *Al, Fe, Ba, Na, Ti, Cr, Pb, Li*. Модель 3 является сочетанием компонентов органической и неорганической природы – *Sr, Cr, Mo, Mg, Cd, Ti, Li, Ba, Ni, Ca, Mn*, галлокатехина, галлокатехин галлата, катехина и ЖВС.

В модели 1 образцы краснодарского и китайского чая локализованы от всех исследуемых групп; индийский, ассамский и цейлонский чай сформировали единую область с минимальной удалённостью от группы китайского чая. В модели на основе минерального состава все группы имеют близкую локализацию с перекрытием областей. Диаграмма рассеяния совместной модели показала высокую отдаленность образцов кенийского чая от всех исследуемых групп, группы краснодарского и китайского чая имеют минимальную отдалённость, а индийский и ассамский чай сформировали единую область

Процент правильной классификации для модели 1 составил 92%, модели 2 – 97%, модели 3 – 99%.

Развитие спектральных методов анализа металлургических материалов

Якубенко Е.В.¹, Лепилина М.Ю.¹, Орехова Ю.Н.¹, Щеренкова И.С.¹, Томилина Е.А.¹, Пробенкова Э.А.², Ермолаева Т.Н.²

¹ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», г. Липецк,

²Липецкий государственный технический университет, г. Липецк

alyenka13@yandex.ru

В настоящее время в лабораториях металлургических предприятий широко применяются методы спектрального анализа, позволяющие исследовать и проводить аттестацию продукции и вспомогательных материалов с высокими показателями прецизионности, экспрессности и рентабельности. Однако до конца не решенными остаются вопросы выбора оптимального сочетания приемов пробоподготовки и анализа. Активно развиваются способы микроволновой пробоподготовки. Разработаны и обоснованы составы кислотных смесей в сочетании с многоступенчатыми режимами микроволнового разложения с максимальной температурой выдержки 110-250 °С для конструкционных сталей, магниеземистых и кремнеземистых огнеупорных материалов, доломитов, железорудного сырья, доменной пыли, ферросплавов, марганца металлического, наплавочного порошка. Разработан комплекс методик определения В, Ti, Si, P, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Mo, W, Mg, Al, Ca, Fe в металлургических материалах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП). Установлено, что растворение твердых образцов стали можно исключить из аналитического процесса, осуществляя подачу сухого аэрозоля в атолизатор с применением искрового пробоотбора. Показано, что кроме микроволновой деструкции в автоклаве, интенсификации растворения стали и электротехнической меди способствует ультразвуковая обработка, которая позволяет с высокой точностью определять As, Sb методом атомно-абсорбционной спектрометрии с генерацией летучих гидридов.

Для анализа покрытий и промежуточных слоев в металле предложен метод атомно-эмиссионной спектрометрии тлеющего разряда (АЭС ТР). Разработана методика АЭС ТР анализа основных элементов цинк-алюминий-магниевого сплава. При вариации давления и мощности источника тлеющего разряда установлена равномерность распыления образца. Обоснована необходимость построения градуировочных графиков с поправкой на скорость распыления. С помощью коэффициентов корреляции подтверждена линейность градуировочных графиков для Si, Sn, Cu, Pb и полиномиальная зависимость 2-го порядка для Mg и Al. Статистическими методами установлена хорошая согласованность результатов анализа методами АЭС ТР и рентгенофлуоресценции.

Обоснован способ определения оксисульфидных неметаллических включений (НМВ) в стали методом искровой атомно-эмиссионной спектрометрии (ИАЭС), что позволило сократить продолжительности количественного определения неметаллических включений с 13-17 часов (сканирующий электронный микроскоп, оснащенный приставкой для электронно-зондового микроанализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектрометрии) до нескольких минут. Предложены и обоснованы алгоритмы и параметры учета искр, времени задержки интегрирования. Улучшены параметры градуировочных функций для определения Mn, S, Al и Ca. Статистически обоснована псевдо-формула для расчета массовой доли оксисульфидов. Рассчитаны метрологические характеристики методики определения массовых долей оксисульфидов методом ИАЭС.

Исследование состава высокоминерализованных глубинных вод методами АЭС-ИСП, МС-ИСП и ионной хроматографии

Громяк И.Н., Догадкин Д.Н., Долгоносов А.А., Колотов В.П.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва

gnom.motl@bk.ru

Разработка новых месторождений нефти/газа подразумевает предварительное изучение горно-геологических условий для обеспечения экологической и технологической безопасности процесса бурения. В частности, в Восточной Сибири бурение разведочных и эксплуатационных скважин осложнено рядом факторов. Прежде всего, это наличие рапопроявляющих и поглощающих горизонтов. Одним из сложных моментов является вскрытие пластов с аномально высокими пластовыми давлениями. Поэтому при проектировании буровых работ помимо учёта горно-геологических условий, важной задачей является физико-химическое исследование состава пластовой жидкости (рапы).

Разработаны комплексные методики определения макро- и микроэлементного состава высоко минерализованных вод комплексом методов АЭС-ИСП, МС-ИСП и ионной-хроматографии (ИХ).

Метод АЭС-ИСП использовали для определения макроэлементов (Al, B, Fe, S, Si, Ca, Mg, Na, K, Sr). Для определения оптимального интервала концентраций, при котором отсутствует самопоглощение аналитических линий определяемых элементов, использовали последовательное разбавление исследуемых растворов (в 1000-5000 раз). Определение проводили на спектрометре iCAP-6500 Duo, (Thermo Scientific).

Определение микроэлементного состава растворов проводили на масс-спектрометре X Series II (Thermo Scientific). Растворы перед измерением разбавляли минимум в 1000 раз. Высокое содержание хлора, бария и кальция в растворах приводит к образованию в плазме полиатомов OCl^+ , ArCl^+ , BaO^+ , BaOH^+ , CaO^+ , CaOH^+ , которые создают спектральные интерференции при определении V, As, Eu, Co, Ni. Для учета интерференции по изотопам ^{51}V , ^{75}As , ^{151}Eu , ^{153}Eu использовали уравнения математической коррекции. Для учета вклада полиатомов Ca в сигналы изотопов ^{59}Co , ^{60}Ni , использовали модельные растворы Ca без Co и Ni.

Метод ИХ использовали для определения ионного состава проб (F^- , Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}). Для соответствия концентраций линейному участку градуировочной кривой использовали последовательное разбавление исследуемых растворов (в 50-2500 раз). Определение проводили на ионном хроматографе Dionex ICS-6000 (Thermo Scientific) с анионной разделяющей колонкой Dionex IonPac AS11-HC-4 μm Analytical (2 x 250 мм, элюент KOH 30мМ, 0,3 мл/мин), катионной разделяющей колонкой Dionex IonPac CS12A-5 μm Analytical (3 x 150 мм, элюент $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$ 20 мМ, 0,5 мл/мин) и кондуктометрическими детекторами Dionex ICS-6000 CD.

Определение скорости выщелачивания компонентов магний-калий-фосфатного компаунда и элементов-имитаторов иммобилизуемых радиоактивных элементов методом АЭС-ИСП

Громяк И.Н., Куликова С.А., Винокуров С.Е., Колотов В.П.
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва
gnom.motl@bk.ru

Актуальность работы обусловлена проблемой обращения с радиоактивными отходами (РАО), которые рекомендуется переводить в отвержденные формы, обеспечивающие максимальную радиозоологическую безопасность для окружающей среды. В ГЕОХИ РАН разрабатывается компаунд на основе магний-калий-фосфатной (МКФ) матрицы состава $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, который является перспективным материалом для отверждения различных типов РАО. Так, отвержденные формы РАО–компаунды должны быть прочными, обладать высокой радиационной и гидролитической устойчивостью.

Гидролитическая устойчивость компаунда является главным критерием применимости матриц для отверждения РАО, которую оценивали по дифференциальной скорости выщелачивания компонентов (уравнение 1).

$$R_{\text{диф}} = \frac{m_n^i}{M_{0,n}^i \cdot S \cdot \Delta t_n} \quad (1),$$

где m_n^i – масса элемента, выщелоченная за n -ый интервал времени, г; $M_{0,n}^i$ – массовая концентрация элемента в образце в начале n -ого периода, г/г; S – площадь открытой геометрической поверхности образца, контактирующая с водой, $см^2$; Δt_n – продолжительность n -ого периода выщелачивания между сменами контактного раствора, сутки.

Для изучения гидролитической устойчивости использовали образец МКФ компаунда, полученного с использованием доломита, прокаленного при $720^\circ C$ в течение 1,5 ч (скорость нагрева – $4^\circ C/мин$, охлаждение естественное) в муфельной печи SNOL 30/1300 (ABUMEGAGROUP), в том числе содержащие имитаторы продуктов деления из состава РАО в количестве 4 мас.%–La.

Устойчивость к выщелачиванию образцов МКФ компаунда определяли в соответствии с полудинамическим стандартным тестом ГОСТ Р 52126-2003. Условия теста: монолитный образец размером $2 \times 2 \times 2$ см; выщелачиватель - бидистиллированная вода; температура среды - $(25 \pm 3)^\circ C$. Раствор после выщелачивания образцов декантировали, подкисляли концентрированной азотной кислотой до $pH \sim 1$. Содержание элементов в растворах после выщелачивания определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) с использованием спектрометра iCAP-6500 Duo (ThermoScientific).

Установлена высокая гидролитическая устойчивость МКФ компаунда к выщелачиванию компонентов компаунда и элементов-имитаторов иммобилизуемых радиоактивных элементов. Установлено, что дифференциальная скорость выщелачивания лантана из образцов на 91-е сутки их контакта с водой составила крайне низкое значение – $4,4 \cdot 10^{-8}$ г/($см^2 \cdot сут$), что сравнимо с известными данными по выщелачиванию редкоземельных элементов из высокотемпературной матрицы – боросиликатного стекла (скорость выщелачивания - около 10^{-8} г/($см^2 \cdot сут$)).

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-73-10202, <https://rscf.ru/project/22-73-10202/>.

А

Абакумов А.Г. 233, 234
Абакумов П. Г. 165, 166, 233
Абакумова Д. Д. 165
Аббуд М. 25, 76
Абдрашитова И.В. 102, 140
Абдуллина Д.Р. 30
Абрамов А.В. 152, 178
Авдюхина В.М. 246
Агафонов А.В. 177
Азарян А.А. 21, 194, 202
Аканова Г.Ж. 103
Аксенов В.А. 88
Александрова Д.А. 72
Алимова Д.Н. 261
Амелин В.Г. 112
Амосова А.А. 235
Аникина М.А. 259
Антонова А.А. 154
Апенкина А.В. 222
Апполонова С.А. 180, 217
Апрелкова Н.Ф. 208
Апяри В.В. 37, 77, 87, 89, 93
Арабова З.М. 262
Арасланова А.Т. 183
Аржанухина А.И. 68
Архипенко А.А. 104, 105, 137
Архипов С.Н. 106
Асабин Д.А. 236
Афанасьев А.О. 237
Аширова В.И. 26

Б

Баберкина Е.П. 72
Бабинцева М.В. 238, 245
Бабуев М.А. 92
Баженова О.А. 27
Базарнов Е.В. 28, 29
Байгильдиев Т.М. 188
Балаева Ш.А. 264
Баранов И.М. 160
Барановская В.Б. 12, 104, 105, 137
Бардина М.Н. 107
Басханова С.Н. 180
Батов И.В. 205, 218
Бахвалов А.С. 106
Бахвалова Е.В. 106
Бекетов В.И. 181
Беклемишев М.К. 79, 101, 213, 246
Белозерова А.А. 107
Бельков М.В. 181
Беляков В.В. 72

Беляков М.В. 182
Берестова Т.В. 30
Бессонова Е.А. 183, 199
Бикетов С.Ф. 34
Близнюк У.А. 184, 198, 213, 246
Блинова М.Н. 31
Бобровников С.М. 88
Богомолов А.Ю. 13, 28, 29, 60, 78
Бойченко Е.С. 32, 84
Болотник Т.А. 198, 213
Большов М.А. 14, 110
Бондаренко Г.А. 71
Борисов Р.С. 197
Боровиков В.М. 150
Бородин Е.В. 255
Бородулин В.Б. 46
Борщеговская П.Ю. 184, 198, 213, 246
Брагина С.К. 239
Браун А.В. 184, 188, 213
Брыксин А.С. 211
Буйко О.В. 94
Букин К.В. 154
Букин Ю.С. 250
Булатов А.В. 75
Булгаков Т.В. 185
Буньков Г.М. 152
Бурмистрова Н.А. 33
Бурылин М.Ю. 136
Буряк А.К. 186, 219
Буряков И.А. 240
Буряков Т.И. 240
Бухбиндер Г.Л. 108, 130
Бызова Н.А. 34

В

Вакуленко В.В. 96
Валиева М.И. 61, 85
Вандышев Д.Ю. 251
Варыгина О.В. 35
Васекина Т.Ф. 153
Васильев А.М. 157, 158, 159
Васильев В.Г. 36, 99
Васильева А.А. 37
Васильева И.Е. 109, 176
Васильева Л.В. 157, 158, 159
Васильева Н.Л. 164
Вдовина Г.И. 187
Вершинин В.И. 38, 39
Ветрова Е.Н. 76
Виницкая Е.А. 206, 229
Винокуров С.Е. 270
Вирюс А.А. 177

Владими́рова А.А. 90
Власова И.В. 39
Вокуев М.Ф. 188, 225
Волошина Е.С. 48
Воробьева А.С. 248
Воробьева С.С. 208
Воронова О.Б. 267
Ву Хоанг Иен 40, 58
Выборный А.Ю. 40

Г

Гавриленко М.А. 27, 239
Гавриленко Н.А. 27, 239
Галай Е.Ф. 267
Галимов М.Н. 30
Галицкая О.А. 110
Гамзаева У.Г. 41
Гашимова Э.М. 21, 189, 194
Гизатов Р.Р. 30
Гилич Е.Ю. 233
Гоганов А. Д. 241
Голубев Ф.В. 115, 244
Горбатов А.А. 34
Горбунков В.И. 242
Горбунова М.В. 37, 77, 87
Горбунова М.О. 54, 55
Горшков А.Г. 42, 247, 250
Горяинов С.В. 36, 99
Грачев С.А. 111, 112
Гребенев В.В. 167
Гребнева-Балюк О.Н. 113
Гречников А.А. 190, 221
Грибова Е.Д. 71, 236
Григорович К.В. 263
Григорьев А.М. 215
Григорьева Т.А. 42
Громов О.Б. 243
Громяк И.Н. 115, 120, 127, 244, 269, 270
Грубцова К.А. 252
Грузнов В.М. 88
Губанова С.А. 257
Губин А.С. 70, 191, 220
Гузьяева М.Ю. 223
Гусельникова Т.Я. 114, 173
Гуськов В.Ю. 192
Гущаева К.С. 267

Д

Дамыров У.М. 92
Данилина Т.Г. 81
Данилина Т.Ю. 80
Данилов Д.А. 52, 131, 193, 203

Деев В.А. 43
Демидова А.С. 44, 62
Денисова Д.О. 212
Дзантиев Б.Б. 15, 34
Дмитриева Е.В. 194, 202
Дмитриенко С.Г. 37, 77, 87, 93
Довгая П.А. 195
Догадкин Д.Н. 115, 121, 127, 163, 172, 244, 269
Долгоносов А.А. 269
Долгоносов А.М. 171
Домбровская М.А. 143, 252
Доржеева А.М. 116
Доронин С.Ю. 35, 68, 82, 83, 95
Доронина М.С. 12
Дубровский Я.А. 200, 204
Дудик С.Л. 117, 118
Дудченко В.А. 123
Дылгерова С.Д. 208
Дятлова Ю.А. 45, 90

Е

Евдокимов А.А. 65
Ельков Н. А. 57
Енисова Н.В. 102
Ерина А.А. 46
Ермолаева Т.Н. 142, 179, 268
Ермолин М.С. 16
Ефименко С. Е. 56

Ж

Жедулов А.Е. 218
Жердев А.В. 34
Жиличева А.Н. 119, 144
Жилкина А.В. 120, 121, 127, 163, 172

З

Зак А.А. 176
Занозин И.Ю. 238, 245
Занозина И.И. 245
Зарипов А.Р. 59, 74
Зарубин И.А. 150
Зарубина А.О. 47, 54
Зарубина О.В. 116
Захарченко Е.А. 121, 127, 172
Зверева А.М. 140
Звягина О.В. 64
Зейналов Р. З. 261
Зименс М.Е. 197
Злобина Е.В. 103
Золотов С.А. 246
Золотов Ю.А. 37, 77, 93

Зоров Н.Б. 181
Зубрицкая Я.В. 246
Зубричева Д.В. 122
Зуев Б.К. 48, 123
Зырянов Г.В. 61, 85
Зяблов А.Н. 40, 51, 58

И

Иванеев А.И. 16
Иванова Ю.А. 31
Иванова Ю.П. 196
Иванчура П.В. 69
Ивлев В.А. 36, 99
Игошева В.С. 124, 132
Изосимова О.Н. 247
Ильичев Д.В. 203
Ильюшенкова В.В. 197
Ипатова В.С. 184, 198, 213
Исмаилова А.Г. 103
Испирян А.З. 205
Ишмаматов Д.А. 253
Ишутенко Г.В. 185, 212, 216, 248
Ищенко А.А. 46, 125, 126

К

Казмирова К.О. 44, 49, 62
Казин В.И. 127
Калажоков З.Х. 177
Калажоков Х.Х. 177
Калинин Б.Д. 117, 118, 128, 129
Калманович В.В. 168
Камаев А.В. 260
Ками К. 265
Камнев А.А. 45, 50, 90
Камысбаев Д.Х. 103
Канатъева А.Ю. 207
Као Нъят Линь 51
Каракашев Г.В. 20, 182
Карандашев В.К. 17
Каримова Т.А. 130
Карпицкий Д.А. 199
Карпухин А.К. 238, 245
Карташова Е.С. 52
Карцова Л.А. 183, 199
Касаткина М.А. 231, 232
Касимцева К.С. 236
Каунова А.А. 233, 234
Качин С.В. 130
Кенжегулов О.А. 45
Кессених Е.Д. 200, 204
Кетруш Е.Ф. 53
Кирсанов Д.О. 24, 32, 43, 147, 148, 162

Киселева Д.В. 124, 131, 132, 156, 193, 266
Киселева М.С. 113
Киселева Н.В. 206, 229
Кихтенко А.В. 88
Ковалев С.В. 89
Козлов А.С. 133
Колесникова Т.С. 47, 54, 55
Колмаков И.Г. 219
Колотилина Н.К. 171
Колотов В.П. 115, 121, 127, 134, 163, 172, 244, 269, 270
Колычев И.А. 249
Комин О.В. 135, 150
Коморников В.А. 167
Коншин В. В. 56, 57
Коншина Дж. Н. 56, 57, 96, 97
Копяева А.Г. 64
Копейко Е.С. 136
Копчук Д.С. 61, 85
Коробкина З.С. 97
Коровкина А.О. 40, 58
Королева Г.Н. 208
Короткова Н.А. 105, 137, 254
Корпакова И.Г. 195
Костенко М.А. 59
Костина А.С. 249
Костишин В.Г. 177
Костюченко Е.С. 136
Костюченко Ю.А. 60
Косырева И.В. 82, 83
Косяков Д.С. 201, 209, 210
Кошель Е.С. 254
Кравец К.Ю. 190, 221
Крапивин Б.Н. 231
Криночкин А.П. 61
Кубракова И.В. 18, 113, 169
Кубрина Е.Д. 143
Кудряшова Е.В. 253
Кузина Л.Г. 30
Кузнецова Е.В. 44, 62
Кузнецова И.В. 70
Кузнецова Н.А. 63
Кузьмин А.В. 42
Кузьмина Т.Г. 138, 139
Кукина О.Б. 265
Куликова С.А. 270
Куминова Я.В. 133
Кустова О.В. 250
Кучменко Т.А. 64, 251
Кушнир А.А. 191, 220

Л

Лабусов В.А. 150
Лаврова В.Д. 140
Лазарев Д.А. 223
Лазаретова А.Д., 183
Лазов М.А. 125, 126
Ланин С.Н. 181
Лебедева Л.М. 141
Леванова О.В. 154
Ле-Дейген И.М. 253
Лежнина М.Г. 237
Лейкин А.Ю. 17
Ленинский М.А. 20, 182
Леньшин А.С. 65
Лепилина М.Ю. 142, 268
Лисиенко Д.Г. 143, 252
Лисиенко М.Д. 164
Лисовой А.О. 215
Лобода А.Ю. 260
Лосев В.Н. 94
Лузенина Л.А. 72
Лукьянченко Е. М. 241
Лупанова И.А. 56, 57

М

Магомедов К.Э. 261
Мазняк Н.В. 255
Майорова А.В. 107
Макаров Н.А. 24
Малицкая Т.Ю. 202
Мальшев А.Н. 193, 203
Мальцев А.С. 119, 144, 146, 235
Мамаева П.В. 253
Мамедова Е.И. 218
Маркин А.В. 66, 67
Маркина Н.Е. 67
Марютина Т.А. 258
Маслов М.А. 77
Матросов И.И. 74
Матюшин Д.Д. 226
Махова Т.М. 68
Медведев Н.С. 114, 145
Межевая Л.Ю. 254
Метелица С.И. 255
Минахметов Р.А. 211
Минин А.С. 61
Мирзаева Х.А. 41, 73
Миридонова Л.А. 99
Миронова Е.В. 125, 126
Михайлова А.В. 262
Мокшина Н.Я. 69
Морозов А.О. 263

Мосалев П.О. 30
Москалева Н.Е. 180, 217
Мочалова Е.С. 185, 212, 216, 248
Мурашко Е.А. 200, 204
Мурсалов Р.К. 53
Муртазина А.А. 99
Мусорина Т.Н. 31, 195, 256
Мустафин А.Г. 30
Мухамедова М.М. 146
Мухаметзянов Т.А. 192
Мысина Ю.С. 205

Н

Набиуллина С.Н. 169
Назарова Д.В. 206
Насиров П.Д. 71
Небесская А.П. 207
Некрасов Д.Ю. 218
Нестеренко И.С. 205
Нестеренко П.Н. 181
Нечепоренко Д.А. 69
Никитина Т.Н. 76
Никифорова А.Д. 70
Никонова А.А. 208
Нифталиев С.И. 70
Новиков А.С. 61
Новикова С.А. 71, 236

О

Овсепян С.К. 256
Окунева Т.Г. 131, 156, 266
Оловянишников А.Р. 219
Онучина А.А. 209
Орехова Ю.Н. 179, 268
Осинова Е.С. 72
Осипов А.Л. 257
Осипов К. 258
Османова М.М. 73

П

Павлова Л.В. 187
Панкрушина Е.А. 131, 266
Панченко А.В. 32
Панчук В.В. 24, 43, 147, 148, 162
Панюкова Д.И. 258
Пахомова О.А. 69
Пашкова Г.В. 119, 144, 146, 149, 155
Пелипасов О.В. 135, 150
Первухин В.В. 230
Перунов Д.В. 189
Першукевич П.П. 181
Петракова С.Ю. 151

Петренко Ю.А. 229
Петров Д.В. 59, 74
Петров Ю.Ю. 147
Петрова К.В. 137
Петрова М. А. 140
Петрова Н.И. 173
Петрова Ю.Ю. 86
Печищев И.В. 152, 178
Пиденко П.С. 33
Пиковской И.И. 210
Пирогов А.В. 222
Платонов И.А. 211, 259
Подкорытова А.А. 174
Подолова Е.А. 237
Пожидаев В.М. 260
Полосин А.В. 185, 212, 216, 248
Полухина А.Я. 99
Поляков И.С. 189
Порханов В.А. 189
Порхун В.И. 63
Постников П.В. 185, 212, 216, 248
Почивалов А.С. 75
Пресняков К.Ю. 33
Пробенкова Э.А. 179, 268
Пройдаков А.Г. 208
Просекин С.Н. 235
Пудовкина С.А. 238
Пупышев А.А. 19
Путин А.Ю. 125
Пухова О.Е. 153
Пушкин С.В. 224
Пьянкова Л.А. 154

Р

Разживин А.В. 160
Рамазанов А.Ш. 261, 264
Ревенко А.Г. 146, 149, 155
Репина А.С. 238
Речинский А.А. 117, 118
Родин И.А. 184, 188, 198, 213, 225, 246
Романова А.С. 116
Ромашова Т.В. 138, 139
Рохин А.В. 208
Рохина Е.Ф. 208
Рудаков О.Б. 25, 76, 214
Рудаков Я.О. 214
Рудакова Л.В. 76
Румянцева С.Б. 263
Русанова Т.Ю. 53
Рыбакова А.Д. 156
Рыбальченко И.В. 188, 215
Рыженкова М.А. 121

Рядно Э.Г. 157, 158, 159
Рянская А.Д. 131, 266

С

Савельев С.К. 117, 118
Савельева Е.И. 20, 182
Савельева Н.Б. 216
Савинкова Т.Г. 26
Савинов С.С. 160
Савицкий М. В. 217
Савченко Е.С. 177
Садиева Л.К. 61
Самохин А.С. 226
Сапрыкин А.И. 114, 145, 161
Саранчина Н.В. 27, 239
Сарханова А.А. 111, 112
Саушкин М.С. 150
Сафронова А.С. 77, 253
Селеменев В.Ф. 214
Селивановс З. 162
Селюнин Д.О. 150
Семенов В.Г. 148
Семенов З.В. 150
Сергеев Ю.И. 117, 118
Сибрина М.А. 120, 163
Силаев Д.В. 53
Симакина Я.И. 221, 262
Симановский Я.О. 190
Синицын Д.А. 78
Сироткин Н.А. 177
Ситикова В.А. 231
Скориков В.Н. 251
Скорникова С.А. 174
Скоробогатов Д.Н. 150
Скоробогатов Е.В. 79
Слепухин П.А. 61
Словеснова Н.В. 61, 85
Смирнова С.В. 141
Смирнова Т.Д. 80, 81
Смоленков А.Д. 222
Соколова Т.А. 82, 83
Солошенко Н.Г. 131
Сорокин А.В. 218
Спасенных М.Ю. 86
Спевак Р.А. 164
Спрыгин Г.С. 263
Ставрианиди А.Н. 219
Старновская Е.С. 61, 85
Статкус М.А. 102, 140, 146
Степович М.А. 168, 170, 177
Султанова Д.Т. 264
Сумина Е.Г. 80

Суркова А.А. 84
Суханов П.Т. 191, 220
Сухова Т.М. 218
Сыпко К.С. 220

Т

Тания О.С. 61, 85
Таныкова Н.Г. 86
Темердашев А.З. 21, 189, 194, 202
Темердашев З.А. 31, 110, 165, 166, 206, 229, 234, 249, 256
Терентьев Т.А. 87
Терещенко Е.Ю. 260
Терскова А.П. 231, 232
Тивилева М.И. 88
Тимаков И.С. 167
Тимакова С.И. 190, 221, 262
Тимченко Ю.В. 222
Тихова В.Д. 122, 151
Тихомирова Т.И. 73, 89
Ткачев А.В. 122
Тлеужанова Р.Д. 160
Томилина Е.А. 268
Топольян А.П. 197
Торопченко Е.С. 121
Третьяков А.В. 112
Тронева М.А. 138, 139
Тугарова А.В. 45, 90
Тумская А.В. 82
Туров Ю.П. 223
Туртин Д.В. 168
Тюнина Ю.А. 91
Тюрин Д.А. 115, 120, 121, 163, 172
Тютюнник О.А. 169

У

Увайсова С.М. 92
Удалов А.В. 224, 228, 231, 232
Уланова О.Д. 152
Ульяновский Н.В. 209
Умарханов Р.У. 64, 251
Усачев С.М. 265
Утробин Д.В. 243
Уфлянд И.Е. 47, 54, 55

Ф

Фабелинский Ю.И. 262
Фалёва А.В. 209
Федотов П.С. 16
Федюнина Н.Н. 16
Фельдман Ю.К. 263
Филатова Д.Г. 140

Филиппов М.Н. 133, 170
Филиппова Ю.Н. 111, 112
Филичкина В.А. 133
Финкельштейн А.Л. 174, 175
Фокина А.К. 132, 266
Фокина О.В. 171
Фомина Ю.А. 100
Фролов В.И. 227
Фролова А.В. 225
Фурлетов А.А. 93

Х

Хайдукова М.М. 24
Хайретдинова Э.А. 260
Халяфян А.А. 234
Хамизов Р.Х. 171
Ханаев И.В. 208
Ханбеков И.Ф. 227
Ханина М.А. 237
Хлуднева А.О. 121, 172
Хлюстова А.В. 177
Хмелевский О.Ю. 184, 198, 213
Холманских Д.Д. 37
Хорохордин А.М. 25, 214
Хорохордина Е.А. 25, 214
Хорькова А.Н. 131, 193, 203
Хохлова И.В. 138, 139
Хрисанфов М.Д. 226

Ц

Цурков Н.А. 227
Цыганкова А.Р. 114, 173
Цыгулева Э.И. 95
Цюпко Т.Г. 267

Ч

Чаш-оол Н.Н. 94
Чеботарева Е.А. 95
Червонная Т.А. 166, 195
Черепанова Н.Д. 224, 228, 232
Чернова Р.К. 35
Черноусова О.В. 65
Черняев А.П. 184, 198, 213, 246
Чиндявская А.Н. 208
Чубаров В.М. 119, 146, 174, 175, 235
Чубукина Т.К. 229
Чупахин О.Н. 85
Чупрынина Д.А. 96, 97

Ш

Шабанова Е.В. 109, 176
Шагалов Е.С. 131, 156, 266

Шалабай С.А. 98
Шалай В.В. 242
Шаломова Е.Е. 248
Шалтаева Ю.Р. 72
Шевень Д.Г. 230
Шевченко А.С. 105
Шевяков А.Г. 34
Шеремета А.В. 36, 99
Шестопалова Н.Б. 100
Шидова А.А. 248
Шик А.В. 101, 246
Шипко М.Н. 177
Шихалеева М.А. 152, 178
Шишов А.Ю. 199
Шпигун О.А. 219
Штайц Я.К. 61
Штыков С.Н. 22, 23, 26, 44, 49, 62, 91,
98

Щ

Щеренкова И.С. 268

Ю

Юнин М.А. 224, 228, 231, 232
Юрасов Н.А. 91, 98
Юров Д.С. 198, 213
Юськина Е.А. 24
Юшкин А.А. 207

Я

Ягов В.В. 251
Якубенко Е.В. 142, 179, 268
Якухнов С.А. 224
Яцишина Е.Б. 260

Финансовая поддержка конференции:

ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ»»

ЛАБТЕСТ



LABTEST

ОПТОЭЛЕКТРОНИКА



ОПТОЭЛЕКТРОНИКА

ООО «ВМК–Оптоэлектроника»

ООО «Экросхим»



ЭКРОСХИМ

WWW.ECOSHIM.RU

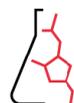
ГРУППА КОМПАНИЙ ЭКРОС

ООО «Группа Ай–Эм–Си»



INDUSTRIAL MONITORING
AND CONTROL

BioinnLabs



BioinnLabs

ООО «Альгимед»



Альгимед

ALGIMED
TECHNO

ООО «НПО «СПЕКТРОН»»



СПЕКТРОН

ООО «ТД «ХИММЕД»»



ХИММЕД

ООО «Мелитэк»



Материалогрaфия Аналитика Испытания

ООО «Энерголаб»



ЭНЕРГОЛАБ

ООО «Сибирские
Аналитические Системы»



СИБИРСКИЕ
АНАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

АО «ТВЭЛ»



ТВЭЛ
РОСАТОМ



ЛАБТЕСТ

ЭЛЕМЕНТНЫЙ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АНАЛИЗ
ПРОБОПОДГОТОВКА

www.lab-test.ru
info@lab-test.ru
+7495-256-24-84



Компания ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ» имеет 20-летний опыт работы в сфере поставок и обслуживания спектрального оборудования.

Оборудование внесено
в Гос. Реестр СИ

EXPEC 6500

Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой **для многоэлементного анализа в растворах любой природы**



SUPEC 7000

Квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой **для проведения многоэлементного и изотопного анализа**



M5000

Искровой оптико-эмиссионный спектрометр **для проведения измерений массовой доли элементов в металлах и сплавах**



Научные исследования в
различных областях

Контроль качества
продукции на производстве

ПРОВЕДЕНИЕ ДЕМОНСТРАЦИОННЫХ АНАЛИЗОВ ВАШИХ ОБРАЗЦОВ В НАШЕЙ ЛАБОРАТОРИИ!

КОНСУЛЬТАЦИИ
СПЕЦИАЛИСТОВ

ПОДБОР
КОМПЛЕКТУЮЩИХ

МЕТОДИЧЕСКАЯ
ПОДДЕРЖКА

ТЕХНИЧЕСКОЕ
ОБСЛУЖИВАНИЕ

119071, Москва, Ленинский пр. 19, стр.1, +7 495 256-24-84, info@lab-test.ru, www.lab-test.ru



ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ

для качественного и количественного неразрушающего анализа твердых, жидких и порошкообразных проб.

- Широкая линейка лабораторных и полупортативных приборов
- Уникальные системы со вторичными мишенями
- Современные детекторы высокого разрешения
- Выбор моделей и конфигураций под любые задачи

Научные исследования в различных областях

Контроль качества продукции на производстве

Xenometrix
 The Power to Change Energy Into Information

Оборудование внесено в Гос. Реестр СИ



ПРОВЕДЕНИЕ ДЕМОНСТРАЦИОННЫХ АНАЛИЗОВ ВАШИХ ОБРАЗЦОВ В НАШЕЙ ЛАБОРАТОРИИ!

КОНСУЛЬТАЦИИ
 СПЕЦИАЛИСТОВ

ПОДБОР
 КОМПЛЕКТУЮЩИХ

МЕТОДИЧЕСКАЯ
 ПОДДЕРЖКА

ТЕХНИЧЕСКОЕ
 ОБСЛУЖИВАНИЕ

119071, Москва, Ленинский пр. 19, стр.1, +7 495 256-24-84, info@lab-test.ru, www.lab-test.ru



ЭКРОС
группа компаний

Рентгеновский аналитический сканирующий микронд



ЭКРОС XRF-9720 STINGRAY

Настольный рентгеновский микронд позволяет проводить элементный анализ микро- и макрообъектов, а также исследовать однородность состава благодаря построению карт элементов и рентгенографических изображений объектов.

Элементное картирование

Программное обеспечение позволяет строить карты распределения элементов в диапазоне от Na до Am и исследовать неоднородность объектов.

Микроанализ

Благодаря минимальному размеру рентгеновского пятна 20 мкм, возможно проведение элементного картирования с высоким разрешением, а также качественного и количественного рентгенофлуоресцентного анализа.

Точность позиционирования

Высокопрецизионный предметный стол, совмещённый с оптическим микроскопом/видеокамерой, даёт возможность точно исследовать заданную оператором область.

Рентгенография

С помощью специального детектора, расположенного под объектом исследования, выводятся рентгенографические изображения.

Видеозахват области сканирования

Выбор области измерения проводят по изображению с видеокамеры или оптического микроскопа с последующей возможностью его наложения на результаты элементного картирования.

Нестандартные размеры объектов

Возможно проведение измерений крупногабаритных образцов неправильной формы.

Отсутствие пробоподготовки

Нет необходимости в проведении дополнительной подготовки анализируемых образцов.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

- ◆ Исследование покрытий
- ◆ Электроника, электронные платы
- ◆ Новые материалы, полупроводники
- ◆ Искусство
- ◆ Археология и реставрация
- ◆ Технологический контроль
- ◆ Криминалистика
- ◆ Экспертиза
- ◆ Материаловедение

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Источник рентгеновского излучения	Микрофокусная рентгеновская трубка
Материал анода рентгеновской трубки	Mo, Rh
Детекторы	Кремниевый дрейфовый с электроохлаждением Рентгенографический канал
Размер рентгеновского зонда	От 20 мкм
Точность позиционирования предметного стола	10 мкм
Спектральный диапазон	1 — 40 кэВ
Энергетическое разрешение на линии Fe ⁵⁵	< 130 эВ
Область сканирования	150 x 150 мм

ООО «ЭКРОСХИМ»

Разработка, производство и продажа лабораторного и аналитического оборудования (серии ЭКРОС, ПЭ, ЕС), дозаторов механических, лабораторной мебели, посуды и изделий из пластмассы, стеклянных капиллярных вискозиметров, ГСО, стандарт-титров и расходных материалов для нефтяных, химических, эколого-аналитических и медицинских лабораторий.
Сервисное обслуживание лабораторного и аналитического оборудования.



ЭКРОС
группа компаний

Компактный модульный рентгенофлуоресцентный спектрометр



ЭКРОС XRF-9710 PEARL

Компактный РФА спектрометр предназначен для элементного анализа на производстве, установки на конвейер, изучения основ РФА анализа и выполнения научно-исследовательских задач в вузах.

Модульная конструкция

Конструкционные особенности прибора позволяют заменить устройства пробоподатчика на защитный кожух с возможностью измерений объектов нестандартных размеров, а также установку на конвейер или поточную линию.

Геометрия инверсионного зонда

Рентгенооптическая схема анализатора сконструирована так, что значительно снижается влияние расстояния от исследуемого объекта до детектора, а также нивелируются неровности образца, не искажая результаты измерений.

Положение пробы

Компактность и эргономика спектрометра позволяют устанавливать пробу как над измерительной системой, так и под ней.

Безопасность

Конструктивные особенности и защитные блокировки обеспечивают повышенную безопасность при проведении измерений и смене образцов.

Компактность

Благодаря малым размерам и весу спектрометр легко перемещать к месту измерений.

Обучающая программа

Учебно-методические и практические задания с готовым набором образцов помогают освоить метод рентгенофлуоресцентного анализа на практике.

Прибор внесен в Государственный реестр СИ РФ, номер 88411-23

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

- ◆ Входной контроль сырья
- ◆ Качество готовой продукции
- ◆ Контроль технологических процессов с установкой на конвейер
- ◆ Лабораторно-практические занятия
- ◆ Исследовательские работы в учебных заведениях и вузах

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Диапазон определяемых элементов	от Na до Am
Источник рентгеновского излучения	Маломощная рентгеновская трубка Ua до 50 кВ; Ia до 200 мА; P до 12 Вт
Материал анода рентгеновской трубки	Rh (по согласованию Mo, Ag, W, Cu, Cr)
Детектор	Кремниевый дрейфовый с электроохлаждением (или Si-Pin по согласованию)
Спектральный диапазон	1 — 35 кэВ
Энергетическое разрешение на линии Fe ⁵⁵	< 130 эВ при использовании SDD детектора < 180 эВ при использовании Si-Pin детектора
Габариты, Ш x Г x В	220 x 220 x 230 мм
Масса	не более 7 кг

ООО «ЭКРОСИМ» 199178, Санкт-Петербург, 17-я линия В.О.,
БЦ «Сенатор», д. 22, корп. И, оф. 403
(812) 322-96-00, 322-98-98, 449-31-23, (495) 363-00-61,
info@ecohim.ru, www.ecohim.ru





ЭКРОС
группа компаний

Универсальный настольный рентгенофлуоресцентный спектрометр



ЭКРОС XRF-9700 STARFISH

Рентгенофлуоресцентный спектрометр позволяет проводить неразрушающий элементный анализ любых объектов. Подходит для решения широкого круга аналитических задач, может быть использован как в научно-исследовательских проектах, так и в промышленности.

Универсальность

Прибор соответствует самым высоким требованиям и позволяет решить широкий перечень задач элементного анализа.

Экспрессность

Результаты предварительного количественного анализа будут готовы уже через 5 секунд.

Одновременный многоэлементный анализ

Всего за одно измерение Вы сможете получить информацию по всем элементам от С до Am в диапазоне от 1 ppm до 100%.

Многообразие исследуемых объектов

На спектрометре могут быть измерены образцы нестандартных размеров: твердые, монолитные, порошкообразные и прессованные образцы, а также мази и жидкие образцы.

Измерения легких элементов

Для анализа легких элементов измерения проводятся в вакууме, а для пылящих и жидких – в среде гелия.

Визуализация анализируемого образца

Точность позиционирования объекта контролируется видеокамерой с дополнительным освещением области измерения.

Автоматическая смена фильтров первичного излучения

Для уменьшения влияния матричных элементов и фоновой составляющей возможна автоматическая установка одного из фильтров первичного рентгеновского излучения.

Автоматический качественный и количественный анализ

Результаты качественного анализа автоматически отображаются на спектре. Количественное определение серийных проб проводятся по ранее сохраненным методикам.

Метод фундаментальных параметров

Для проведения полуколичественного анализа не требуются стандартные образцы.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

- ◆ Металлургия
- ◆ Химическая промышленность
- ◆ Научно-исследовательские проекты
- ◆ Криминалистика
- ◆ Искусство
- ◆ Экология
- ◆ Материаловедение
- ◆ Технологический контроль
- ◆ Цементная промышленность
- ◆ Горнодобывающая и горно-обогатительная промышленность
- ◆ Строительные материалы, стекла и керамика

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Диапазон определяемых элементов	от С до Am
Источник рентгеновского излучения	Рентгеновская трубка 50 Вт Ua до 50 кВ; Ia до 1 mA; P до 50 В•А
Материал анода рентгеновской трубки	Rh (может быть изменен на Mo, W, Ag по согласованию)
Детектор	Кремниевый дрейфовый (SDD) с электроохлаждением
Спектральный диапазон	1 — 40 кэВ
Энергетическое разрешение на линии Fe ⁵⁵	< 130 эВ
Автоматический коллиматор	От 1 до 10 мм

ООО «ЭКРОСХИМ»

Разработка, производство и продажа лабораторного и аналитического оборудования (серии ЭКРОС, ПЭ, ES), дозаторов механических, лабораторной мебели, посуды и изделий из пластмассы, стеклянных капиллярных вискозиметров, ГСО, стандарт-титров и расходных материалов для нефтяных, химических, эколого-аналитических и медицинских лабораторий.

Сервисное обслуживание лабораторного и аналитического оборудования.



ЭКРОС
группа компаний

Рентгеновские дифрактометры



ЭКРОС XRD-9500/9510/9520

Настольные дифрактометры серии ЭКРОС XRD предназначены для решения широкого круга аналитических и научно-исследовательских задач методами рентгенодифракционного анализа.

Объекты исследования

Возможность анализа порошковых проб, пластин, проволок, монокристаллов, микро- и макрообъектов.

Экспрессность

Детектор с широким диапазоном одновременной регистрации спектра обеспечивает высокую скорость (от 1 мин) получения результатов измерений.

Программно-методическое обеспечение

Аналитическое ПО с интегрированной базой дифракционных данных включает в себя все необходимые инструменты для качественного, сравнительного полуколичественного и количественного фазового анализа.

Индивидуальный подход

Программно-методическая и технологическая адаптация прибора для анализа материалов заказчика.

Опции

Детектор для элементного анализа, разнообразные держатели и кюветы.

В универсальных дифрактометрах ЭКРОС XRD-9500/9510 реализованы рентгенооптические схемы Брэгга-Брентано и Дебая-Шеррера с возможностью ручного (XRD-9500) или автоматического (XRD-9510) перемещения источника и детектора.

Дифрактометр ЭКРОС XRD-9520 – специализированный прибор для технологического контроля на производстве в автоматическом режиме (до 20 проб).

Прибор внесен в Государственный реестр СИ РФ, номер 88425-23

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

- ◆ Материаловедение
- ◆ Металлургия
- ◆ Горнодобывающая и горно-обогатительная промышленность
- ◆ Химическая промышленность
- ◆ Цементная промышленность
- ◆ Строительные материалы, стекла и керамика
- ◆ Криминалистика
- ◆ Научно-исследовательские проекты
- ◆ Производство удобрений
- ◆ Производство катализаторов и адсорбентов
- ◆ Геммология

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

	ЭКРОС XRD-9500	ЭКРОС XRD-9510	ЭКРОС XRD-9520
Источник рентгеновского излучения	Острофокусная рентгеновская трубка 200 Вт с материалом анода - Cr (опционально Cu, Co, Fe)		
Тип детектора	Позиционно-чувствительный детектор (газовый изогнутый или полупроводниковый)		
Диапазон одновременной регистрации	43 град.		
Полный диапазон регистрации	От 0 до 145 град.	От 0 до 140 град.	От 15 до 55 град.
Охлаждение рентгеновской трубки	Встроенная система охлаждения		
Тип гониометра	Вертикальный ручной	Вертикальный автоматизированный	Вертикальный фиксированный
Габариты	585 x 620 x 530 мм		
Вес	~50 кг	~60 кг	~60 кг

ООО «ЭКРОСХИМ» 199178, Санкт-Петербург, 17-я линия В.О.,
БЦ «Сенатор», д. 22, корп. И, оф. 403
(812) 322-96-00, 322-98-98, 449-31-23, (495) 363-00-61,
info@ecohim.ru, www.ecohim.ru





- ✓ ПОСТАВКА
- ✓ ОБУЧЕНИЕ
- ✓ СЕРВИС



ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ОФИС
МОСКВА
ул. Криворожская,
д. 23, кор.3
Тел.: +7 (495) 374-04-01

УРАЛО-СИБИРСКИЙ ОФИС
ЕКАТЕРИНБУРГ
ул. Толмачева, д.11,
офисы 401, 410
Тел.: +7 (343) 290-34-30

ООО «ГРУППА АЙ-ЭМ-СИ»
IMC-SYSTEMS.RU
Продажи: sales@imc-systems.ru
Сервис: service@imc-systems.ru

imc-systems.ru



НЕДОРОГО,
КАЧЕСТВЕННО,
БЫСТРО?

 BioinnLabs

X  **JOANLAB®**

Оборудование для перемешивания



Шейкер OS-20Pro

- До 1500 rpm
- До 2 л
- Много платформ



Вортекс VM - 300S

- Микроформат
- До 3000 rpm



Магнитная мешалка HS5S

- До 1500 rpm
- До 2 л
- До 280°C

Водяные бани и твердотельные термостаты



Термостат DB100C

- -15..+100°C
- 9 программ настройки
- Много модулей



Водяная баня WB-6S

- +5..100°C
- До 3 л

Аналитические и электронные весы



Прецизионные весы JNB1002

- До 100 г
- Точность 10 мг
- Функция счета навесок
- 22 модели в семействе



Аналитические весы FA2003S

- От 20 мг до 200 г
- Класс точности II - до 1 мг
- Внешняя калибровка

И многое другое - все, что может понадобиться вам в работе

ЗАКАЗАТЬ: 8 800 100 60 87

bioinn.ru sales@bioinn.ru

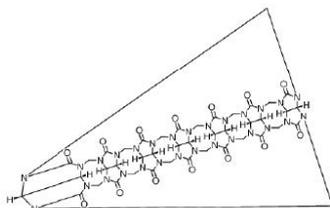
Звонок по РФ
бесплатный

Где узнавать о возможных решениях ваших проблем? В нашем телеграм-канале:

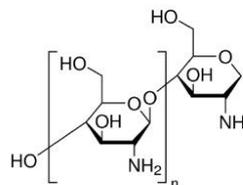


Чего-то очень нужного нет под рукой?
Мы быстро привезем всё необходимое

Полимеры, растворители, твердые фазы

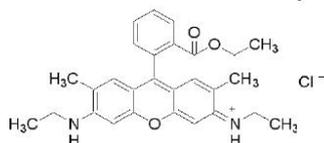


Cucurbituril

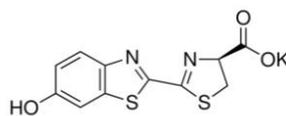


Chitosan

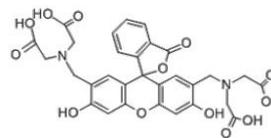
Красители, флуорохромы, зонды, метки



Rhodamine 6G

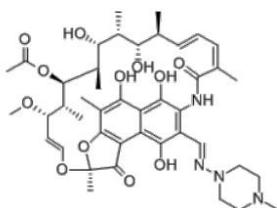


D-luciferin potassium salt

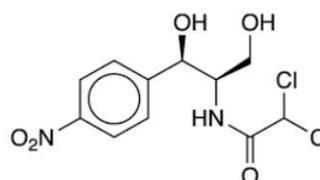


Calcein sodium salt

Антибиотики



Rifampicin



Chloramphenicol

Никогда еще не было так просто сделать запрос или заказ - почта, телеграм, вотсап, телефон - всё будет так, как удобно Вам

ЗАКАЗАТЬ: 8 800 100 60 87

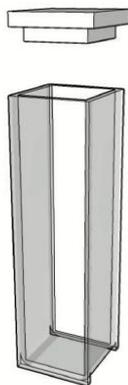
bioinn.ru sales@bioinn.ru

Звонок по РФ
бесплатный

Где узнавать о возможных решениях ваших проблем? В нашем телеграм-канале:



Кюветы для любых применений

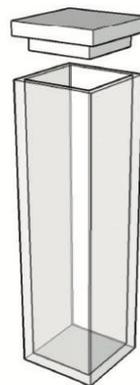


Стандартные кюветы для спектрофотометрии

Габариты	Длина пути	Ширина кюветы	Объем, мл
45x12.5x3.5	1	10	0.35
45x12.5x4.5	2	10	0.7
45x12.5x7.5	5	10	1.7
45x12.5x12.5	10	10	3.5
45x12.5x22.5	20	10	7.0
45x12.5x32.5	30	10	10.5
45x12.5x42.5	40	10	14
45x12.5x52.5	50	10	17.5
45x12.5x102.5	100	10	35

Стандартные кюветы для флуориметрии

Габариты	Длина пути	Ширина кюветы	Объем, мл
45x12.5x7.5	5	10	1.7
45x12.5x12.5	10	10	3.5
45x12.5x22.5	20	10	7.0
45x12.5x32.5	30	10	10.5
45x12.5x42.5	40	10	14
45x12.5x52.5	50	10	17.5
45x12.5x102.5	100	10	35



Доступны варианты, выполненные из ES-кварцевого стекла (190-2500 нм), IR-кварцевого стекла (250-3500 нм) и оптического стекла (340-2500 нм)

Подберем кюветы любой формы и объема под ваши задачи

ЗАКАЗАТЬ: 8 800 100 60 87

bioinn.ru sales@bioinn.ru

Звонок по РФ
бесплатный

Где узнавать о возможных решениях ваших проблем? В нашем телеграм-канале:





ND-100C: НАНОСПЕКТРОФОТОМЕТР С КСЕНОНОВОЙ ЛАМПОЙ

Полноволновой спектрофотометр для анализа растворов нуклеиновых кислот и белков и для любых других задач



- Наноридер и кюветный отсек
- Диапазон детекции 200-850 нм
- Оптический путь наноридера <0.7 мм
- Объем образца 0.5-2 мкл
- Длина оптического пути кюветного отсека 10 мм
- Сенсорный экран
- Автосохранение результатов, встроенное хранилище данных
- Время анализа: около 5 секунд

Источник излучения - ксеноновая лампа

Детектор - 2048-элементная линейная силицидная CCD-матрица

Точность длины волны: ± 1 нм

Разрешение спектра: <2 нм

Точность определения поглощения: 0.002 о.е. / 1%

Динамический диапазон: 0.04-300 о.е.

Диапазон измерения концентрации нуклеиновых кислот 2-15000 нг/мкл

ЗАКАЗАТЬ: 8 800 100 60 87 Звонок по РФ бесплатный
bioinn.ru sales@bioinn.ru

Где узнавать о возможных решениях ваших проблем? В нашем телеграм-канале:



ALGIMED TECHNO



9001:2015



13485:2016

АЛМАСС Био 200

Настольный МАЛДИ-ВПМС для быстрой и недорогой идентификации микроорганизмов.



Быстро	Просто	Надежно
Точно	Экономично	Универсально

Идентификация микроорганизмов по молекулярному «отпечатку пальцев».

Идентификация происходит по уникальному для каждой культуры белковому спектру: рибосомальные белки являются специфичными для микроорганизмов.

Биоинформационные алгоритмы программного обеспечения обеспечивают надёжную и точную видовую идентификацию микроорганизмов путём сопоставления получаемых масс-спектров с обширной базой данных.



АЛМАСС Био 200

ООО «Альгимед Техно»

г. Москва, ул. 1-я Магистральная, 18/1
(2 этаж, ком. 25)
+7 910 428 43 45
techno@algimed.com
algimed-techno.com



ALGIMED
TECHNO

Альгимед — один из ведущих поставщиков продукции для комплексного оснащения лабораторий, представит на конгрессе собственную производственную компанию «Альгимед Техно». Научно-производственная биотехнологическая компания Альгимед Техно была основана в 2019 году в Минске. Альгимед Техно создает современные решения для таких отраслей как: медицина, ветеринария, биотехнология, криминалистика и пищевая безопасность.

Компания была основана в 2019 году в Минске и на сегодняшний день представлена двумя производственными площадками в Республике Беларусь и Российской Федерации. Компания имеет сертифицированные по стандарту ISO 13485:2016 производственные и научно-исследовательские лаборатории с отделом контроля качества, оснащенные современным высокоточным оборудованием. В 2023 году получена аккредитация в соответствии со стандартом ISO 17025:2019 на испытательную лабораторию, которая оказывает услуги и сервисы при использовании продукции собственного производства.

Продуктовый портфель Альгимед Техно насчитывает более 100 наименований продукции. Основными направлениями являются решения для контроля качества лекарственных препаратов, разработка и производство диагностической продукции, расходных материалов и аналитического оборудования.

Альгимед Техно представляет российским пользователям настольную систему МАЛДИ-ВПМС – «АЛМАСС Био», предназначенную для быстрой и надёжной идентификации микроорганизмов в медицине, пищевой отрасли, ветеринарии, науке и других областях. Мы предлагаем оборудование с отечественной, регулярно пополняемой базой данных. Сотрудничество с МГУ им. М.В. Ломоносова дает возможность расширить список образцов пищевой промышленности, с МГАВМиБ им. К.И. Скрябина – образцов в области ветеринарии. Ведутся работы по расширению базы данных из ведущих российских и белорусских коллекций микроорганизмов, а также сотрудничество с клиническими организациями.

Интуитивно понятный интерфейс обеспечивает русифицированное ПО. Собственное производство реагентов и расходных материалов позволяют получить ощутимую экономическую выгоду в сравнении с классическими методами анализа. Собственная служба сервиса всегда окажет профессиональную консультацию по подбору оборудования, методической поддержке.

Линейка «АЛМАСС Био» по простоте и удобству соответствует оборудованию мировых брендов, а по сумме технических характеристик – даже превосходит. Альгимед Техно разрабатывает собственные решения с учетом последних достижений науки и техники для решения актуальных прикладных задач.



Индивидуальный комплексный подход в решении задач



Качественная продукция от мировых производителей



Профессиональное обслуживание, сервис и поддержка

Более подробно ознакомиться с продукцией, сервисом и возможностями Альгимед вы можете на нашем сайте www.algimed.com





**Поставщик международного уровня
в области:**



**Аналитическое
оборудование**



**Химические
реактивы**



**Ветеринария и
пищевая
безопасность**



**Клеточная и
молекулярная
биология**



**Медицинское
оборудование
и расходные
материалы**



**ЛАЛ
и МАТ-тесты**

СПЕКТРОМЕТРЫ И АНАЛИЗАТОРЫ



- **Анализаторы ХЛОРА, СЕРЫ, МЕТАЛЛОВ в нефти и нефтепродуктах**
волнодисперсионные рентгенофлуоресцентные
- **Анализаторы СЕРЫ в нефти**
энергодисперсионные рентгенофлуоресцентные
- **Анализаторы СЕРЫ и АЗОТА в нефти и нефтепродуктах, газах и сжиженных газах**
методами УФ-флуоресценции и хемилюминесценции
- **Рентгенофлуоресцентные волнодисперсионные спектрометры для определения любых элементов от НАТРИЯ (Na) до УРАНА (U)**
в широком диапазоне содержаний
- **Рентгено-абсорбционные промышленные анализаторы СЕРЫ**
в потоке нефти и нефтепродуктов



Российский производитель спектрометров
и анализаторов с 1989 года

ООО «НПО «СПЕКТРОН»

тел. +7 (812) 325-81-83
факс +7 (812) 325-85-03
info@spectronxray.ru
www.spectronxray.ru

190103, Россия,
г. Санкт-Петербург
ул. Циолковского, д. 10А
помещение 203



РАСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИИ И АНАЛИТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ



Компания «ХИММЕД» поставляет все необходимые комплектующие различных производителей для:

- тонкослойной хроматографии (ТСХ-пластины, камеры, опрыскиватели, системы визуализации и документирования и т.п.);
 - колоночной хроматографии (стеклянные колонки, сорбенты и т.д.);
 - газовой хроматографии (капиллярные колонки, септы, феррулы, лайнеры, генераторы газов и т.п.);
 - высокоэффективной жидкостной хроматографии (колонки ВЭЖХ, предколонки, ремкомплекты для модулей ВЭЖХ (плунжеры, уплотнители, иглы и т.д.) и т.п.);
 - масс-спектропии (филаменты, фото- и электроумножители, скиммеры, сэмплеры, линзы, квадруполи, ионные источники и т.д.);
 - твердофазной экстракции (манифолды, картриджи для ТФЭ – пустые и с различными сорбентами);
 - УФ/ВИД/БИК спектроскопии (кюветы, источники света, интегрирующиеся сферы и т.п.);
 - атомной абсорбции (элементные лампы (полого катода и безэлектродные), капилляры, горелки, графитовые кюветы и т.д.);
 - эмиссии индуктивно-связанной плазмы (горелки, распылительные камеры, небулайзеры (распылители), индукционные катушки и т.п.);
 - ИК-Фурье спектроскопии (прессы для пеллет, окошки, ячейки для анализа жидкостей и газов, приставки НПВО и МНПВО, держатели для анализа твердых веществ и пленок, приставки диффузионного и зеркального отражения, интегрирующие сферы, интерфейс ГХ-ИК и т.п.);
- а также прочее вспомогательное оборудование (виалы, крышки, шприцы, клапаны и т.п.).



За подробной информацией обращайтесь в отдел хроматографии компании «ХИММЕД».

Москва, 115230, Каширское шоссе, дом 3, корпус 2, строение 4/9, БЦ«Сириус Парк»
Тел.: +7 (495) 640 4192, (499) 682 6555, e-mail: chrom@chimmed.ru
www.chimmed.ru



Ультра-ВЭЖХ система Chromai



Chromai
Innovation for better life

Chromai Technologies Co., Ltd производит инновационные **Ультра-ВЭЖХ системы** с большим выбором модулей для решения разнообразных аналитических задач. Хроматографы созданы на основе уже известных российскому пользователю и надежных ВЭЖХ системах Rittun (RIGOL). Производитель модернизировал взятую за основу хроматографическую систему и продолжает вносить новшества.

Компания ООО «ТД «Химмед» является эксклюзивным представителем Chromai Technologies Co., Ltd на территории РФ.

Технические характеристики:

Система подачи

Изократический насос UP25	давление до 16000 psi
Бинарный насос P20, P22	давление до 10500 psi
Насос на 4 растворителя P40	давление до 10500 psi
Двойной градиентный насос P60	давление до 10500 psi
Скорость потока	0,001 мл/мин – 10,000 мл/мин

Автосамплер

Тип отбора пробы	полная петля, частичный отбор, микролитровый отбор
Объем инъекции	0 – 100 мкл (стандартно), 20/50 мкл (опционально)
Для больших объемов используется автосэмплер А50	0 – 1000 мкл (стандартно), 500 мкл (опционально)
Опция охлаждения	(4 °С – Т комн.)

Колоночный термостат

Точность задания температуры	± 1,0 °С
Стабильность температуры	± 1,0 °С
Вмещает	4 колонки до 300 мм
Диапазон рабочих температур	Т комн. +5 °С – 85 °С

Детекторы

УФ/вид детекторы, диодно-матричный детектор, рефрактометрический детектор, флуориметрический детектор, испарительный детектор светорассеивания

Полное соответствие последним требованиям

FDA/GLP/GMP

Москва, 115230, Каширское шоссе, дом 3, корпус 2, строение 4/9, Бизнес-центр «Сириус Парк».
+7 (495) 640 4192, (499)682 6555, chrom@chimmed.ru, www.chimmed.ru

ПРОФИЛЬ КОМПАНИИ

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

ООО «МелитЭК Тестинг» — крупнейший поставщик исследовательского оборудования и сервисных услуг. Основным направлением деятельности компании является комплексное решение задач производственных и исследовательских организаций в области материаловедения, химического и фазового анализа, а также физико-механических испытаний.



АНАЛИЗАТОРЫ ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ

- портативные спектрометры;
- рентгенофлуоресцентные спектрометры для микроанализа;
- рентгенофлуоресцентные спектрометры;
- рентгеновские дифрактометры;
- оптико-эмиссионные спектрометры;
- CS/ONH анализаторы;
- оптическая и масс-спектроскопия;
- УФ-ВИД спектрофотометры;
- ИК-Фурье и Раман спектрометры.



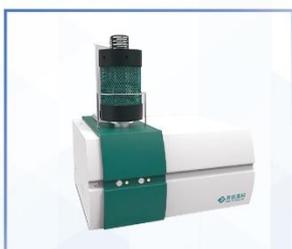
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТОМОГРАФЫ

- системы микротомографии;
- системы промышленной томографии;
- системы томографии для кернов;
- системы томографии для печатных плат;
- мобильная система компьютерной томографии.



ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

- машины для статических и динамических испытаний;
- маятниковые копры;
- высокочастотные (резонансные) испытательные системы;
- специализированные системы;
- модернизация испытательной техники.



ТЕРМОАНАЛИЗ И РЕОЛОГИЯ

- термогравиметрические анализаторы;
- дифференциальные сканирующие калориметры;
- совмещенные ТГА-ДСК-анализаторы;
- дилатометры;
- анализаторы теплопроводности.



ТВЕРДОМЕРЫ

- микротвердомеры;
- твердомеры по Виккерсу;
- твердомеры по Роквеллу;
- твердомеры по Бринеллю;
- специальные решения на заказ;
- интеграция в промышленную линию.



ЭЛЕКТРОННЫЕ МИКРОСКОПЫ

- настольные сканирующие электронные микроскопы;
- сканирующие электронные микроскопы;
- дуолучевые системы;
- просвечивающие электронные микроскопы;
- дополнительное оборудование.



МИКРОСКОПЫ ДЛЯ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

- стереомикроскопы;
- прямые микроскопы;
- инвертированные микроскопы;
- инспекционные микроскопы;
- поляризационные микроскопы;
- измерительные микроскопы;
- системы анализа изображений;
- цифровые камеры и программное обеспечение.



ФИЗИКА ПОВЕРХНОСТИ

- нанотвердомеры и скрэтч-тестеры;
- трибометры;
- профилометры;
- толщиномер покрытий;
- аксессуары.



ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОБОПОДГОТОВКИ

- отрезные станки;
- оборудование для заливки и запрессовки;
- шлифовально-полировальные станки;
- электролитическая подготовка;
- расходные материалы.



www.melytec-testing.ru

Москва
info@melytec.ru
 +7 (495) 781-07-85

Санкт-Петербург
infospb@melytec.ru
 +7 (812) 380-84-85

Екатеринбург
infoural@melytec.ru
 +7 (343) 287-12-85

Таллин
info@melytec.ee
 +372 (5) 620-32-81

Усть-Каменогорск
infokz@melytec.ru
 +7 (723) 241-34-18





sales@energolab.com
 + 7 (495) 926-02-14
 + 7 (495) 926-02-15

ВАШ ПОСТАВЩИК ЛАБОРАТОРНО-АНАЛИТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ



Компания «Энерголаб» предлагает:

- ◆ аналитические приборы и лабораторное оборудование ведущих производителей, отвечающие международным стандартам качества и безопасности;
- ◆ расходные материалы и запасные части;
- ◆ гарантийное и постгарантийное обслуживание.



Под торговой маркой Sintecon производятся современные аналитические приборы и лабораторное оборудование.

Продукция является лучшей альтернативой западным брендам, отличаясь надежностью, высокой чувствительностью и более выгодной стоимостью.

Мы предлагаем качественную продукцию, которая уже успела зарекомендовать себя на российском рынке.



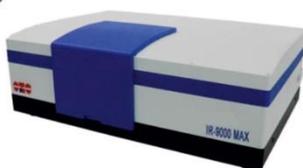
Хромато-масс-спектрометрическая система Sintecon GC/MS M1500.1

УФ-ВИД спектрофотометр экспертного уровня Sintecon CDA-4

Атомно-абсорбционные спектрометры Sintecon AA-8



WWW.ENERGOLAB-AE.COM



Широкий выбор моделей, как исследовательского класса, так и для рутинного анализа

Разрешение от 0.5 см^{-1}

Сигнал/шум от 40 000 : 1

Средний и ближний инфракрасные диапазоны

Детекторы DLaTGS, LN MCT, LN InSb, TEC InGaAs

Полный спектр ИК-Фурье спектрометрических приставок

Вывод луча для подключения ИК-микроскопа

Сопряжение с термоанализаторами для получения разрешенных по времени спектральных данных газовых фаз продуктов термодесорбции

Мощное программное обеспечение, все виды ИК-Фурье спектрометрического анализа

ИК-Фурье спектрометры

Однолучевые для рутинного анализа и двухлучевые, в том числе с двойным монохроматором спектрофотометры исследовательского уровня

Детекторы кремниевые фотодиодные или на основе фотоумножителя

Фиксированная или регулируемая спектральная щель

Работа со встроенного экрана или через ПК

Все спектрофотометрические приставки, держатели и аксессуары

Русскоязычное программное обеспечение, всех видов спектрофотометрического анализа

Спектрофотометры



ООО «СИБИРСКИЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ»

Красноярск
+7 (391) 258-09-23
sas@sas24.ru

Новосибирск
+7 (383) 335-96-35
dmg@sas24.ru

Москва
+7 (916) 503-50-59
avs@sas24.ru

Екатеринбург
+7 (922) 035-88-58
dnd@sas24.ru



РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ



Элементы от Na¹¹ до U⁹²
Концентрации от ppm до 100%
Быстрый кремниевый дрейфовый детектор FastSDD
Скорость счета 1 000 000 имп/с
Встроенная или внешняя вакуумная система
Рентгеновская трубка 50Вт / 50 - 100 кВ с анодом на выбор
Гелиевая атмосфера, авт осэмплер, спиннер
Настольное или напольное размещение
Количественный и полуколичественный анализ
Метод фундаментальных параметров

Рентгенофлуоресцентные и энергодисперсионные спектрометры

Анализатор элементов в маслах, топливе и смазках

Анализатор для драгметаллов

Анализатор по стандарту RoHS

Портативные переносные анализаторы для определения серы и хлора в нефтепродуктах

Встроенные калибровки

Настольные и портативные анализаторы



ООО «СИБИРСКИЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ»

Красноярск
+7 (391) 258-09-23
sas@sas24.ru

Новосибирск
+7 (383) 335-96-35
dmg@sas24.ru

Москва
+7 (916) 503-50-59
avs@sas24.ru

Екатеринбург
+7 (922) 035-88-58
dnd@sas24.ru



www.sas24.ru

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ



Широкий диапазон температур
Может работать с отключенной системой охлаждения
Атмосферы: воздух и инертный газ
Длительная, не менее суток, работа в изотермическом режиме
Встроенный двухканальный электронный расходомер продувочного газа с программированием потоков
Программное обеспечение с функцией вычитания базовой линии

Дифференциальный сканирующий калориметр

Температура: от комнатной до +1550 °C
Атмосферы: статическая или продувка воздухом, инертным газом, вакуум, коррозионная
Сопряжение с внешним анализатором выделившегося газа через адаптер для снятия нагрузок с печи от трансферной линии
Печь с подъемным механизмом и защитой
Встроенный двухканальный электронный расходомер продувочного газа с программированием потоков
Программное обеспечение с функцией вычитания базовой линии
Модификации: для больших навесок, сорбции паров воды, работы под давлением



Термогравиметрический, совмещенный ТГА/ДСК/ДТА и сорбционный анализаторы

Температура: от комнатная до +1500 °C
Горизонтальная схема
Кварцевая или керамическая системы измерений
Датчик LVDT
Атмосферы: воздух, инертная, вакуум



Дилатометры



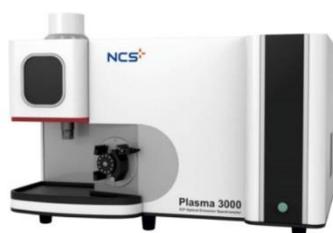
ООО «СИБИРСКИЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ»

Красноярск
+7 (391) 258-09-23
sas@sas24.ru

Новосибирск
+7 (383) 335-96-35
dmg@sas24.ru

Москва
+7 (916) 503-50-59
avs@sas24.ru

Екатеринбург
+7 (922) 035-88-58
dnd@sas24.ru



Быстрое одновременное определение всех элементов за одну экспозицию

Двойной обзор плазмы

Спектральный диапазон 160 - 950 нм

Диапазон измеряемых концентраций от долей ppb до десятков %

Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой

Диапазон масс 2 а.е.м – 260 а.е.м.

Чувствительность Li (7) ≥ 40 Мсps/ppm

In (115) ≥ 200 Мсps/ppm

Bi (210) ≥ 100 Мсps/ppm

Реакционно-столкновительная ячейка

Лазерный пробоотбор, система автоматического разбавления пробы, автосэмплер

Квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой

Пламенный, электротермический или комбинированный атомизаторы

Двойная система коррекции фона

Автоматическая турель на 8 ламп

Универсальный автосэмплер

Атомно-абсорбционные спектрометры



ООО «СИБИРСКИЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ»

Красноярск
+7 (391) 258-09-23
sas@sas24.ru

Новосибирск
+7 (383) 335-96-35
dmg@sas24.ru

Москва
+7 (916) 503-50-59
avs@sas24.ru

Екатеринбург
+7 (922) 035-88-58
dnd@sas24.ru

Подписано в печать 10.08.23. Формат 60х90 1/8 Усл. Печ. Л. 34,50. Тираж 300 экз. Заказ №36.
Типография ООО «ГД Алоста» 350000, г. Краснодар, ул. Рашилевская, 22, офис 1,
тел. (861) 243-49-43

